Juin 1958

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Tome 55 — N° 6

PÉRIODIQUE PUBLIÉ PAR LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Administration : 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

SOMMAIRE

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1957-1958

Président .... MM. R. Lucas
Vice-Président .... G. Champetier
Secrétaire Général..... G. Emschwiller
Trésorier .... M. Chatelet
Secrétaire-Adjoint .... A. Saint Maxen

MEMBRES DU CONSEIL

MM. L. D'Or
M. Letort
M. Magat
R. Prudhomme
J. Tonnelat

MM. E. Calvet
P. Grabar
B. Imelik
A. Landucci
J.J. Trillat

MM. J. Bénard
J. Guéron
P. Piganiol
J. Salvinien
P. Souchay

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. de Broglie, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, J. Tréfouel, M. Abribat, A. Dognon, P. Laffitte.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, G. Darzens, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, A. Mayer, H. Copaux, C. Mauguin, P. Jolibois, P. Job, R. Audubert.

SOMMAIRE

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1957-1958

Président	MM. R. LUCAS
Vice-Président	G. CHAMPETIER
Secrétaire Général.....	G. EMSCHWILLER
Trésorier	M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint	A. SAINT MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. L. D'OR, M. LETORT, M. MAGAT, R. PRUDHOMME, J. TONNELAT

MM. E. CALVET, P. GRABAR, B. IMELIK, A. LANDUCCI, J. J. TRILLAT

MM. J. BÉNARD, J. GUÉRON, P. PIGANIOL, J. SALVINIEN, P. SOUCHAY

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. DE BROGLIE, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, M. ABRIBAT, A. DOGNON, P. LAFFITTE.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, A. MAYER, H. COPAUX, C. MAUGUIN, P. JOLIBOIS, P. JOB, R. AUDUBERT.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

SECTION MÉDITÉRRANÉENNE

Séance du 16 *Décembre* 1957 *à Montpellier.*

Évolution récente de la chimie des radiations en solutions aqueuses, par M. HAÏSSINSKY.

Augmentation des processus enzymatiques dans la vanille par les ultra-sons, par M. G. OBOLENSKY.

Comme la vanille est très appréciée par le consommateur et que son emploi prend une extension de jour en jour plus grande dans diverses branches de l'industrie alimentaire, il était de grande importance de pouvoir augmenter les taux de vanilline durant le processus de maturation.

C'est pourquoi une étude approfondie du traitement des gousses vertes de vanille par les ultra-sons avait été abordée.

Les traitements à certaines fréquences et puissances ultra-sonores ont démontré que le pourcentage de vanilline dans les gousses traitées avait nettement augmenté par rapport au témoin.

L'activation des enzymes dont dépend la formation de vanilline est déjà déclenchée dès le début du murissement, ce que nous avons pu démontrer à l'aide des diapositifs en couleur. Ces photographies reproduisent bien le début de la formation des cristaux, les gousses traitées étant brillantes tandis que les témoins montraient une coloration terne.

Les analyses chimiques finales ont confirmé les différences observées durant le murissement et on démontre qu'à l'aide de fréquences ultra-sonores spécifiques, une nette augmentation du taux de vanille pouvait être obtenue.

Présentation de quelques thermogrammes microbiens, par M. P. BOIVINET.

L'étude microcalorimétrique d'un certain nombre d'agents de la fermentation lactique permet d'obtenir des thermogrammes très reproductibles et spécifiques du microbe étudié.

L'analyse d'un thermogramme donné permet de définir quantitativement un certain nombre de paramètres caractéristiques du germe et du milieu de culture : durée d'une génération, débit thermique relativement élevé correspondant au métabolisme de croissance, thermogénèse de fermentation beaucoup moins intense d'une population stationnaire.

AVIS

Le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques (G.A.M.S.) (Loi 1901) a créé en 1956 le prix Bardet destiné à récompenser un travail intéressant concernant les méthodes physiques et instrumentales concourant à l'analyse de la composition chimique de la matière.

Le prix pour 1957 et 1958 est fixé à 50 000 francs.

Pour concourir à ce prix il convient d'adresser les manuscrits au Secrétariat du Groupement — Service de Chimie-Physique et de Mécanique Chimique du Laboratoire Central de l'Armement, Boîte Postale 19 à ARCUEIL (Seine) — Alésia 70-90, Postes, 216, 303.

N° 24. — ÉTUDE DE L'OXYDATION DE L'IODURE PAR LES IONS CUIVRIQUES EN SOLUTION HOMOGÈNE

par C. HERBO et J. SIGALLA

[*Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles.*]

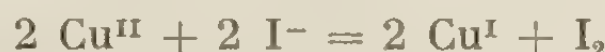
(*Manuscrit reçu le* 8. 2. 58.)

SOMMAIRE

L'oxydation de l'iodure par les ions cuivriques a été étudiée en système homogène. Il apparaît que les sels cuivriques aussi bien que les sels cuivreux sont complexés par l'iodure. Les formules des complexes ont été établies et des constantes d'équilibre ont été évaluées.

Introduction.

L'oxydation de l'iodure par les ions cuivriques,

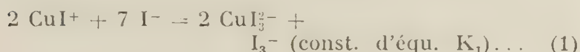


$$2\ Cu^{II} + 2\ I^- = 2\ Cu^{I} + I_2$$

a fait l'objet d'études nombreuses, dont les travaux de TRAUBE (1), BRAY et MC KAY (2) SHAFFER et HARTMANN (3) et KOLTHOFF (4). Dans les conditions choisies au cours de ces études, le cuivre cuivreux précipite sous forme d'iodure cuivreux. L'expérience a permis d'établir que la réaction est limitée et réversible, que le degré d'avancement varie fort avec la concentration des réactifs. Toutefois l'application de la loi d'action des masses à ce système n'a pas abouti à des résultats satisfaisants. La présence éventuelle d'oxygène dissous et surtout l'existence de complexes curpri- et cuproiodés mal connus se trouvent sans doute à l'origine des difficultés.

On sait qu'un précipité d'iodure cuivreux se redissout par complexion en présence d'un excès d'iodure (5). De même, quand on réduit des sels cuivriques par un très grand excès d'iodure, il ne se forme pas de précipité. Le but de ce travail est d'étudier l'équilibre qui s'établit dans un tel système *homogène*.

Les résultats obtenus indiquent que dans les conditions de nos expériences les particules Cu^{++}, Cu^+ et I_2 se trouvent *essentiellement* sous forme d'ions complexes CuI^+, CuI_3^{2-}, et I_3^-. En fait la réaction étudiée se laisse décrire par l'équation suivante :



$$2\ CuI^+ + 7\ I^- = 2\ CuI_3^{2-} + I_3^-\ \text{(const. d'équ. } K_1\text{)} \ldots \quad (1)$$

Par ailleurs, l'étude cinétique de l'oxydation de l'iodure par l'oxygène en présence de sels de cuivre (6) a montré l'existence d'un autre complexe cuproiodé, CuI_6^{5-}. Sa concentration devient prépondérante à des teneurs en iodure plus grandes que celles des expériences décrites dans l'actuel mémoire. La réaction suivante représente l'équilibre des deux complexes cuproiodés :



$$CuI_3^{2-} + 3\ I^- = CuI_6^{5-}\ \text{(const. d'équ. } K_2\text{)} \ldots \quad (2)$$

L'interférence de l'équilibre de complexion (2) avec l'équilibre d'oxydo-réduction (1) a été prise en considération dans l'interprétation de nos résultats.

Partie expérimentale.

Au cours des expériences qui vont être décrites la concentration en cuivre total a varié de 10^{-3} à 10^{-5} (moles par litre) et celle de l'iodure de 10^{-1} à 10^{-2}. Dans ces conditions la précipitation d'iodure cuivreux est évitée et la concentration d'équilibre de l'iode moléculaire — 10^{-5} à 10^{-6} — se prête bien à des mesures absorptiométriques (7). Les expériences sont conduites à l'abri de l'air dans des enceintes très soigneusement désoxygénées afin d'éviter l'oxydation de l'iodure par l'oxygène dissous.

Les solutions sont préparées à partir d'eau tridistillée sur permanganate alcalin et de produits pour analyse préalablement contrôlés (6, 8). Le réacteur comporte deux compartiments destinés l'un à la solution d'iodure de potassium, l'autre à la solution de sulfate de cuivre acidifiée par de l'acide chlorhydrique. Les deux solutions sont désoxygénées « in situ » par un double courant d'azote et thermostatisées à 25,0° C. Après 15 mn environ le réacteur est renversé afin de mélanger les solutions. Le mélange réactionnel est ensuite introduit, sous pression d'azote dans une cuvette à faces parallèles de 5 cm d'épaisseur. La cuvette entièrement remplie est isolée de

l'atmosphère à l'aide de deux robinets. La concentration de l'iode libéré est mesurée au spectrophotomètre Beckman B muni d'un « photomultiplier » à 350 mμ, maximum d'absorption du complexe I_3^- (7). L'absorption est mesurée jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse. Pendant ce temps, la cuvette plonge dans le thermostat, sauf pendant la brève durée des mesures.

Les résultats expérimentaux sont réunis aux tableaux I, II et III. On voit à la dernière colonne du tableau III que la réaction n'est jamais totale : quel que soit l'excès d'iodure le rapport $\frac{2[I_3^-]eq}{|Cu|}$ reste dans tous les cas inférieur à l'unité. La position de l'équilibre est très sensible aux variations de la concentration en iodure (exp. 2, 3, 4 et 5); par contre elle est très peu sensible aux variations des concentrations en chlorure, en ions hydrogène et de la force ionique (exp. 4, 8, et 9).

TABLEAU I

Variation de $[I_3^-]$ en fonction du temps.
Exp. n° 2

t en min.	2	12	27	187
$[I_3^-]$ en *i.g.* $l^{-1}.10^5$	1,04	1,26	1,26	1,26

TABLEAU II

Détermination de $[I_3^-]$ à l'équilibre ; reproductibilité des mesures.

N° des exp.	$[I_3^-]eq$ en $i.g.l^{-1}$ 10^6			
1	2,59	2,59		
2	12,6	12,6	12,6	
3	9,48	9,44		
4	4,58	4,62	4,62	4,66
5	1,00	1,00	1,00	
6	2,59	2,59		
7	1,32	1,39	1,39	1,59
8	4,78	4,82		
9	4,38	4,46	4,58	

Interprétation des résultats.

La grande influence de la concentration en iodure sur la position de l'équilibre s'explique aisément si l'on suppose que dans les conditions des expériences réunies au tableau III les particules Cu^{++}, Cu^+ et I_2 se trouvent *essentiellement* sous forme d'ions complexes $CuI_x^{(x-2)-}$, $CuI_y^{(y-1)-}$ et I^-_3. S'il en est ainsi cet équilibre homogène doit s'écrire comme suit :



$$2\, CuI_x{}^{(x-2)-} + u\, I^- = 2\, CuI_y{}^{(y-1)-} + I_3^-, \ldots \quad (3)$$

le coefficient stoechiométrique *u* étant nécessairement un nombre entier impair :

$$u = 2y - 2x + 3$$

Pour évaluer ce coefficient il suffit d'appliquer la loi d'action des masses à l'équilibre (3) et d'introduire dans l'équation obtenue les valeurs des concentrations calculées à partir des données numériques du tableau III. Par le détour d'un diagramme en coordonnées logarithmiques, on trouve que le nombre *u*, entier, impair, qui satisfait le mieux aux exigences de la loi d'action des masses est 7 (*).

L'hypothèse d'une complexion totale des ions cuivriques par l'iodure s'impose du fait que les ions chlore — complexants bien connus (9) du cuivre cuivrique — sont sans effet sur l'équilibre étudié. Si l'on admet que $x = 1$ on en déduit qu'$y = 3$. L'équation stoechiométrique (1) est l'expression de ces hypothèses. Le choix de cette équation permet de comprendre que le degré d'avancement de la réaction est insensible à des variations de la force ionique, conformément à la loi limite de Debye-Huckel. Toute réaction pour laquelle *u* est égal à 7 et *x* diffère de 1 est difficilement conciliable avec l'expérience car les effets sels exerceraient une influence considérable

TABLEAU III

Influence des concentrations initiales sur $[I_3^-]$ à l'équilibre.

N° des exp.	Conc. init. en $i.g.l^{-1}$				$[I_3^-]eq\,i.g.l^{-1}.10^6$		$2.\frac{[I_3^-]eq}{[Cu]}$
	$[H^+]10^3$	$[Cl^-]10^3$	$[I^-]10^2$	$[Cu]10^5$	mes.	calc.	
1	8,77	8,77	10,7	0,634	2,59	2,85	0,82
2	8,77	8,77	10,7	3,17	12,54	13,6	0,79
3	8,77	8,77	8,04	3,17	9,44	12,1	0,60
4	8,77	8,77	5,36	3,17	4,61	4,53	0,29
5	8,77	8,77	2,68	3,17	0,99	0,93	0,062
6	8,77	8,77	2,68	12,7	2,58	2,45	0,041
7	8,77	8,77	1,07	142	1,42	1,38	0,002
8	8,77	460	5,36	3,17	4,79	—	0,30
9	52,6	52,6	5,36	3,17	4,46	—	0,28

(*) La valeur du coefficient stoechiométrique *u* déterminée graphiquement est en fait 7,5.

sur le degré d'avancement d'une telle réaction (*) (Annexe 2).

L'étude cinétique de l'oxydation de l'iodure par l'oxygène en présence de sels de cuivre a montré l'existence d'un second complexe cuproiodé dont l'indice de coordination est égal à celui du premier complexe plus 3 (réaction 2) (**). Si l'on admet une valeur maximale de 6 pour un tel indice on est contraint d'adopter la valeur 3 pour y puisque x ne peut être inférieur à 1. L'hypothèse des équilibres simultanés (1) et (2) paraît donc en très bon accord avec les résultats de l'étude cinétique aussi bien qu'avec les résultats exposés dans l'actuel mémoire.

Les valeurs suivantes des constantes K_1 et K_2 ont été évaluées par approximations successives à partir des résultats de ces deux études :

$$K_1 = 3{,}9 . 10^2 \qquad K_2 = 1{,}7 . 10^3$$

Ces grandeurs permettent le calcul des concentrations de I_3^- à l'équilibre dans les conditions de nos mesures (tableau III colonne 7). On voit que l'accord avec l'expérience (colonne 6) est satisfaisant.

Annexes.

1. *Calcul des concentrations de I_3^- à l'équilibre.*

A l'équilibre l'iode libéré existe en faible proportion sous forme de I_2Cl^- et de I_2. Soient : Σ I, la concentration totale des variétés particulaires de l'iode; K_3 et K_4 les constantes de décomplexion de I_3^- et de I_2Cl^- (7);

F, le rapport de I_3^- à Σ I.

Il vient :

$$\Sigma I = |I_3^-| + |I_2Cl^-| + |I_2|$$

et

$$F = \frac{|I_3^-|}{\Sigma I} = \frac{K_4 \; |I^-|}{K_4 \; |I^-| + K_3K_4 + K_3 \; |Cl^-|}$$

La stoechiométrie impose deux équations :

$$|CuI_3^{2-}| + |CuI_6^{5-}| = 2 \; \Sigma I$$
$$|CuI^+| = |Cu| - 2 \Sigma I$$

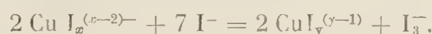
Par application de la loi d'action des masses aux équilibres (1) et (2) on obtient deux autres équations où figurent les quatre inconnues $|CuI_3^{2-}|$, $|CuI_6^{5-}|$, $|CuI^+|$ et $|I_3^-|$. La résolution de ce système aboutit à la relation suivante qui permet le calcul de $|I_3^-|$ à l'équilibre en fonction des concentrations initiales $|Cu|$ et $|I^-|$:

$$2 \; |I_3^-|^{3/2} + 2 \; A \; |I_3^-| - FA \; |Cu| = 0$$

où

$$A = (1 + K_2 \; |I^-|^3) . \sqrt{K_1 \; |I^-|}^{\,7/2}$$

2. *Effet de la force ionique sur l'équilibre*



$$2 \; Cu \; I_x^{(x-2)-} + 7 \; I^- = 2 \; CuI_y^{(y-1)} + I_3^-.$$

Dans le domaine d'application de la loi limite de DEBYE-HUCKEL, la constante thermodynamique K de cet équilibre est relié à la constante apparente K_μ que l'on peut déterminer empiriquement par l'équation suivante :

$$K_\mu = K . 10^{0,5 \; \Delta z^2 \sqrt{\mu}}$$

où

$$\Delta z^2 = 2(y - 1)^2 + 1^2 - [2(x - 1)^2 + 7 . 1^2]$$

La constante apparente sera donc indépendante de la force ionique à condition que Δz^2 soit nul.

Les valeurs de Δz^2 en fonction de x peuvent se calculer aisément si l'on se souvient que x est relié à y par la relation suivante :

$$y = x + 2$$

Le résultat de ce calcul est porté au tableau IV.

TABLEAU IV

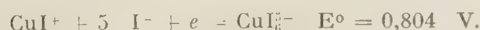
Calcul du coefficient exponentiel de l'effet sel pour différentes valeurs de l'indice de coordination du complexe cuprioidé.

x	0	1	2	3	4	
Δz^2	— 12	0	12	24	36	etc.

Il apparaît donc que seule la valeur $x = 1$ est compatible avec l'expérience.

3. *Potentiels d'oxydation et constantes de complexion.*

Les potentiels normaux des demi-réactions suivantes ont été calculés à partir des valeurs numériques des constantes K_1 et K_2 :



$$CuI^+ + 5 \; I^- + e = CuI_6^{5-} \quad E^o = 0{,}804 \; V.$$



$$CuI^+ + 2 \; I^- + e = CuI_3^{2-} \quad E^o = 0{,}612 \; V.$$

Les potentiels des systèmes I_3^-/I^- et Cu^{++}/Cu^+

(*) L'étude cinétique de l'oxydation de l'iodure par l'oxygène a montré que la vitesse réactionnelle est également insensible aux variations de la concentration en chlorure et de la force ionique. Là comme ici le phénomène s'explique à partir de la réaction (1).

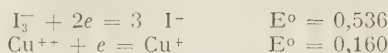
(**) La combinaison des équilibres (1) et (2) conduit à l'équilibre d'oxydo-réduction



$$2 \; CuI^+ + 13 \; I^- = 2 \; CuI_6^{5-} + I_3^-$$

qui se superpose à l'équilibre (1). D'où, pour le coefficient stoechiométrique u, une valeur expérimentale 7,5 quelque peu supérieure au nombre entier 7.

sont connus ([10]) :



$$I_3^- + 2e = 3\ I^- \qquad E^o = 0{,}536$$
$$Cu^{++} + e = Cu^+ \qquad E^o = 0{,}160$$

Cette série de potentiels normaux montre que l'oxydation de l'iodure par les sels cuivriques n'est possible qu'en présence d'un excès d'iodure tel que les ions cuivriques et cuivreux soient complexés, les complexes cuivreux étant plus stables que les complexes cuivriques. En désignant par K_5, K_6 et K_7 les constantes des complexion de CuI^+, CuI_3^{2-} et CuI_6^{5-}, on peut en effet calculer les rapports suivants :

$$\frac{K_6}{K_5} = 5{,}7 . 10^7$$
$$\frac{K_7}{K_5} = 1{,}0 . 10^{11}$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Traube. — *Ber. der Deustchen Chem. Ges.*, 1884. 17, 1064.

(2) W. C. Bray et G. M. Mac Kay. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, 32, 1207.

(3) P. A. Shaffer et A. F. Hartmann. — *J. Biol. Chem.*, 1921, 45, 349.

(4) I. M. Kolthoff. — *Rec. Trav. Chim.*, 1926, 45, 152.

(5) G. Bodlander et O. Storbeck. — *Z. Anorg. Chem.*, 1902, 31, 469.

(6) J. Sigalla et C. Herbo. — *J. Chim. Phys.*,

(7) C. Herbo et J. Sigalla. — *Anal. Chim. Acta*, 1957, 17, 199.

(8) J. Sigalla et C. Herbo. — *J. Chim. Phys.*, 1957, 54, 733.

(9) T. H. Moeller. — *J. Phys. Chem.*, 1944, 48, 111.

(10) W. M. Latimer. — *Oxidation Potentials, 2nd Edition, Prentice Hall*, New-York, 1953, pp. 64 et 185.

N° 25. — CINÉTIQUE ET MÉCANISME DE L'OXYDATION DE L'IODURE PAR L'OXYGÈNE DISSOUS EN PRÉSENCE DE SELS DE CUIVRE

par J. SIGALLA et C. HERBO

[*Faculté des Sciences de l'Université libre de Bruxelles.*]

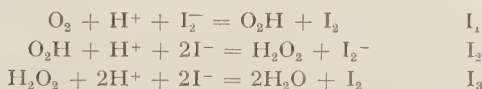
(*Manuscrit reçu le* 8.2.58.)

SOMMAIRE

L'équation cinétique de l'oxydation de l'iodure par l'oxygène dissous en présence de sels de cuivre a été établie. Ces sels catalysent la réaction. Dans certaines conditions (processus photochimique ou induit) ils inhibent la vitesse de cette même réaction. Les auteurs proposent un mécanisme qui rend compte de l'ensemble des faits expérimentaux.

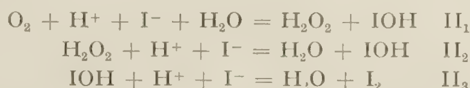
Introduction.

Boyer et Ramsey (1) ont montré que l'oxydation de l'iodure par l'oxygène dissous se conforme à un mécanisme en chaînes propagées par l'iode atomique complexé I_2^-. Le propagateur de chaînes est produit soit par dissociation photochimique de l'iode, soit par l'action d'un oxydant mono-électron échangeur sur l'iodure. Le mécanisme réactionnel est le suivant :



$$O_2 + H^+ + I_2^- = O_2H + I_2 \qquad I_1$$
$$O_2H + H^+ + 2I^- = H_2O_2 + I_2^- \qquad I_2$$
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- = 2H_2O + I_2 \qquad I_3$$

Sigalla et Herbo (2) ont montré qu'en l'absence d'agent susceptible de produire de l'iode atomique, la même réaction se conforme à un mécanisme par « transferts bivalents », sans qu'il y ait formation transitoire de radicaux libres à l'un ou l'autre stade du processus :



$$O_2 + H^+ + I^- + H_2O = H_2O_2 + IOH \qquad II_1$$
$$H_2O_2 + H^+ + I^- = H_2O + IOH \qquad II_2$$
$$IOH + H^+ + I^- = H_2O + I_2 \qquad II_3$$

L'effet des sels de cuivre sur la cinétique de cette réaction reflète son déroulement par deux mécanismes essentiellement différents : alors que la présence de ces sels *inhibent* le processus photochimique (3) et les réactions induites (1), elle *accélère* au contraire la réaction thermique simple. La présente étude a été entreprise en vue de comprendre le mécanisme de cette action catalytique tantôt positive, tantôt négative. Ses conclusions permettent d'expliquer ce phénomène apparemment paradoxal et confirment la dualité de mécanisme proposée antérieurement.

Partie Expérimentale.

L'équation cinétique de la réaction catalysée a été établie à l'aide des techniques expérimentales et des méthodes de détermination d'ordre décrites antérieurement (2,4).

TABLEAU I

Influence de [Cu].

Conc. en $i.g.l^{-1}$ temps en min.

N°	$[Cu].10^6$	$d[I_3^-]10^5$	dt	$v\,10^8$	$v_c\,10^8$	$\frac{v_c}{[Cu]}10^2$
	$[H^+] = 0{,}488$;		$[I^-] = 0{,}094$;		$v_0 10^8 = 9{,}2$.	
1	1,13	1,47	80	18	8,4	7,4
2	2,26	2,1	80	26	16	7,2
3	2,26	2,2	80	27	17	7,4
4*	3,39	2,6	80	32	24	6,9
5*	4,52	2,8	70	39	31	6,8
6	5,65	2,9	60	49	39	6,8
7	7,91	3,2	50	64	54	6,8
8*	9,04	2,8	40	69	61	6,7
9*	11,3	2,9	35	82	73	6,5
10	11,3	3,1	35	88	78	6,9
11	11,3	3,0	35	85	75	6,6
	$[H^+] = 0{,}214$;		$[I^-] = 0{,}188$,		$v_0 10^8 = 8{,}0$	
12	5,65	1,15	71	16	8,0	14
13	28,3	2,5	46	55	46	16
14	28,3	2,0	35	56	48	17
15	11,3	1,7	71	24	16	14
16	11,3	1,07	46	23	15	14
17*	11,3	1,41	61	23	15	13

Les solutions initiales préparées à partir d'eau tridistillée, de KI et de SO_4Cu sont acidifiées par

HCl et saturées par O_2 atmosphérique à 25,0 °C. Dans quelques expériences (nº 4, 5, 8 et 9) NaI est substitué à KI et ClO_4H à HCl. Trois expériences

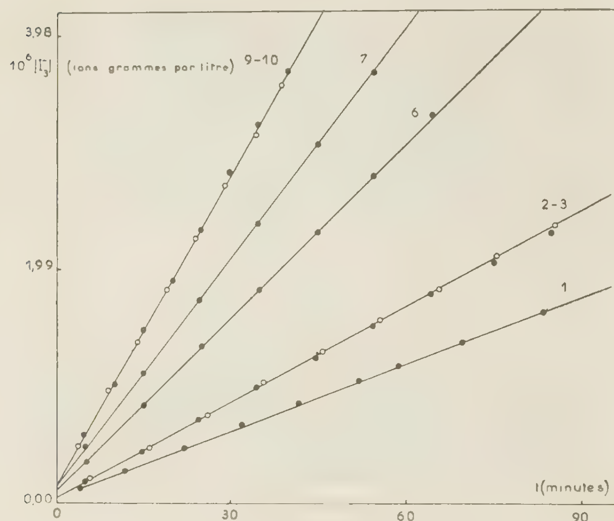


Fig. 1.

(nºs 17, 25 et 26) sont faites en solution concentrée en NaCl (0,215 M). Ces substitutions et additions se sont révélées sans conséquences cinétiques. Les impuretés éventuelles des réactifs n'affectent donc pas le cours de notre réaction; *les ions* Cl^- *et la force ionique sont sans effet sur la vitesse réactionnelle.*

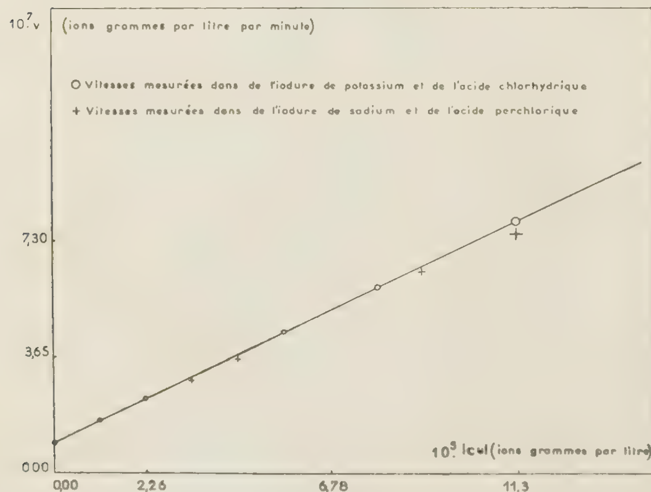


Fig. 2.

L'influence de [Cu], $[I^-]$ et $[H^+]$ sur la vitesse de réaction est étudiée par la méthode différentielle des vitesses constantes (²); l'influence de $[O_2]$, par la méthode d'isolation.

Les résultats concernant l'influence de la concentration analytique du cuivre, [Cu], sont rassemblés au tableau I. La vitesse observée v (colonne 5) est la somme des vitesses de la réaction non catalysée v_0 et de la réaction catalysée v_c (colonne 6). v_0 est déterminée par une expérience effectuée dans des conditions identiques mais en l'absence de sulfate de cuivre. On voit à la colonne 7 que *la réaction catalysée est d'ordre 1 par rapport à la concentration analytique du cuivre.* La figure 1 représente quelques expériences typiques. La figure 2 met en évidence l'additivité des vitesses des réactions non catalysée et catalysée ainsi que l'ordre 1 de celle-ci par rapport à [Cu].

Les résultats réunis au tableau II et à la figure 3 montrent l'influence de I^- sur la vitesse de la réaction catalysée. Cette influence est remarquable : *lorsque*

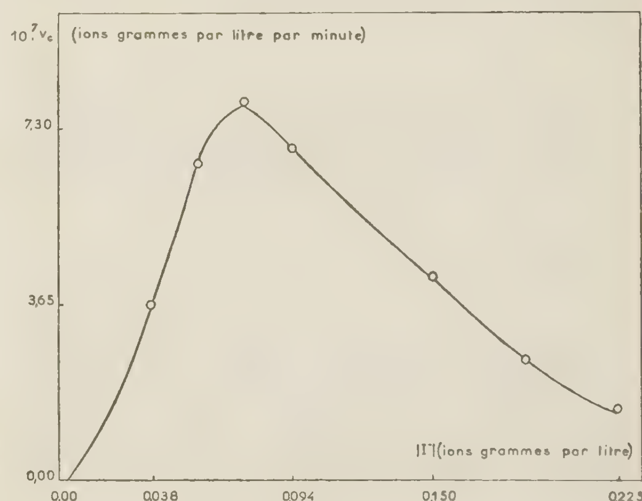


Fig. 3.

la concentration en iodure croît, toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse de la réaction augmente très rapidement, atteint une valeur maximale puis diminue presque aussi rapidement. Il suffit de faire varier la concentration de l'iodure dans le rapport de 1 à 6 pour observer le phénomène dans son entièreté.

TABLEAU II

Influence de $[I^-]$.

conc. en *i.g.l*⁻¹; temps en min.; $[H^+] = 0,490$; $[Cu]10^6 = 11,3$.

Nº	$[I^-]$	$d[I_3^-]10^5$	dt	$v\,10^7$	$v_0 10^7$	$v_c\,10^7$
30	0,038	2,3	52	4,5	0,5	4,0
31	0,038	2,9	61	4,7	0,5	4,2
32	0,056	3,2	40	8,0	0,7	7,3
33	0,076	3,2	34	9,6	0,9	8,7
10	0,094	3,1	35	8,8	1,0	7,8
34	0,150	3,1	51	6,1	1,6	4,5
35	0,188	2,2	50	4,5	1,9	2,6
36	0,188	2,5	56	4,5	1,9	2,6
37	0,225	2,4	61	4,0	2,3	1,7

D'après les résultats réunis au tableau III et à la figure 4, *l'ordre de la réaction par rapport aux ions hydrogène varie de 1 à 0 lorsque* $[H^+]$ *croit,* quelle que soit d'ailleurs la concentration en iodure.

TABLEAU III

Influence de $[H^+]$.

Conc. en *i.g.l*$^{-1}$; temps en min.

N°	$[H^+]$	$d[I_3^-]10^5$	dt	$v\,10^7$	$v_0\,10^7$	$v_c\,10^7$
		$[Cu]10^6 = 11{,}3$; $[I^-] = 0{,}188$.				
17*	0,214	1,41	61	2,3	0,8	1,5
18	0,427	2,8	61	4,5	1,6	2,9
19	0,641	3,0	51	5,9	2,5	3,4
20	0,865	2,5	36	7,0	3,5	3,5
21	0,865	2,9	42	7,0	3,5	3,5
		$[Cu]10^6 = 11{,}3$; $[I^-] = 0{,}038$.				
22	$2{,}5 . 10^{-3}$	0,04	28	0,14	—	0,14
23	0,107	1,55	72	2,1	—	2,1
24	0,214	2,0	72	2,8	0,2	2,6
25*	0,214	1,17	40	2,9	0,2	2,7
26*	0,214	2,2	80	2,7	0,2	2,5
27	0,214	2,7	43	2,9	0,2	2,7
28	0,427	2,6	61	4,3	0,4	3,9
29	0,427	2,6	60	4,3	0,4	3,9

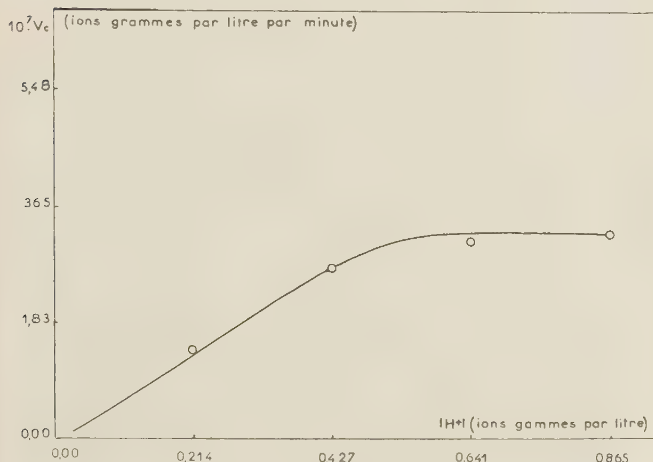


Fig. 4.

En ce qui concerne l'influence de $[O_2]$ les résultats réunis au tableau IV et figure 5 montrent que la vitesse observée $(v_o + v_c)$ est proportionnelle à $[O_2]$. *La réaction non catalysée étant d'ordre 1 par rapport à l'oxygène, il en est de même pour la réaction catalysée.*

L'ensemble des résultats expérimentaux est résumé par l'équation cinétique

$$v_c = k_c[O_2][Cu]f_1([I^-])f_2([H^+]) \qquad (1)$$

La réaction catalysée est d'ordre 1 par rapport à l'oxygène et au cuivre total. Par rapport à $[I^-]$ et $[H^+]$ la réaction n'admet pas d'ordre simple.

TABLEAU IV (*)

Influence de $[O_2]$.

Conc. en *i.g.l*$^{-1}$; temps en min.

N°								
	$[H^+] = 0{,}444$; $[I^-] = 0{,}141$; $[Cu] = 1{,}06.10^{-5}$							
	t	30	90	150	210	270	330	∞
38	$[I_3^-]10^5$	5,6	13,1	19,4	24,4	27,5	39,4	39,1
	$[O_2]10^5$	16,8	13,0	9,9	7,4	5,8	4,4	0
	t	60	120	180	240	300	—	∞
39	$[I_3^-]10^5$	9,8	16,7	22,6	25,9	28,7	—	39,1
	$[O_2]10^5$	14,7	11,2	8,3	6,6	5,2	—	0
	$[H^+] = 0{,}980$; $[I^-] = 0{,}270$; $[Cu] = 1{,}12.10^{-5}$							
	t	63	120	181	240	300	360	∞
40	$[I_3^-]10^5$	9,7	16,3	22,8	26,2	30,0	31,8	39,1
	$[O_2]10^5$	14,7	11,4	8,2	6,4	4,5	3,7	0

(*) Dans les conditions des essais 38 et 39 v_c est nettement plus grand que v_0. Dans les conditions de l'essai 40 les deux processus ont des vitesses comparables.

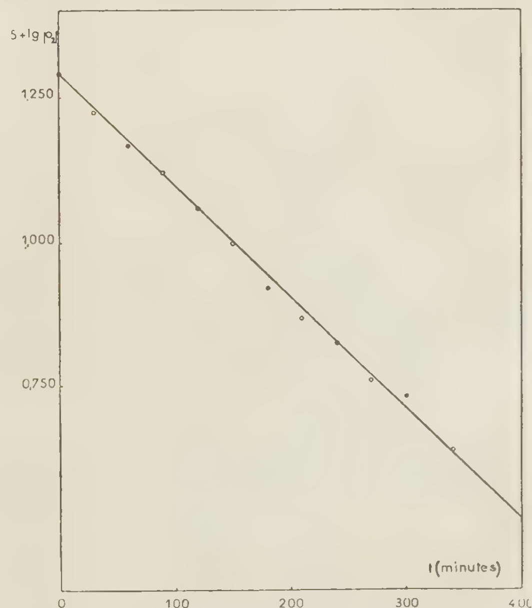


Fig. 5.

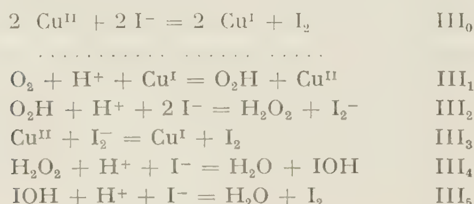
Mécanisme de la réaction.

Il est bien connu qu'un schéma cinétique n'est qu'une « théorie » d'autant plus satisfaisante que le

nombre de faits expérimentaux qu'elle permet d'expliquer est plus grand. Dans la théorie qui suit nous distinguons, tout en les justifiant, les hypothèses essentielles des hypothèses secondaires. Les hypothèses essentielles concernent les changements successifs des nombres d'oxydation des éléments participant à la réaction. Sur la base de ces hypothèses essentielles tout mécanisme d'oxydo-réduction est une séquence d'*étapes élémentaires*, chaque étape se caractérisant par un changement des nombres d'oxydation ne dépassant pas deux unités. Les hypothèses secondaires concernent les réactions acido-basiques, les complexions et les décomplexions. Elles permettent de subdiviser chaque étape élémentaire en une séquence *d'actes élémentaires* très généralement mono- ou biparticulaires.

Hypothèses essentielles.

Les résultats de la présente étude et l'ensemble des connaissances relatives à l'autoxydation de l'iodure sont en très bon accord avec le schéma cinétique III ou Cu^{II} et Cu^{I} représentent des complexes cuivriques et cuivreux dont la nature sera précisée dans la suite (*), (**) :



$$2\ Cu^{II} + 2\ I^- = 2\ Cu^{I} + I_2 \qquad III_0$$

. . . .

$$O_2 + H^+ + Cu^{I} = O_2H + Cu^{II} \qquad III_1$$
$$O_2H + H^+ + 2\ I^- = H_2O_2 + I_2^- \qquad III_2$$
$$Cu^{II} + I_2^- = Cu^{I} + I_2 \qquad III_3$$
$$H_2O_2 + H^+ + I^- = H_2O + IOH \qquad III_4$$
$$IOH + H^+ + I^- = H_2O + I_2 \qquad III_5$$

L'étape III_0 décrit l'équilibre *homogène* qui s'établit *rapidement* lorsqu'on mélange une solution concentrée d'iodure de potassium avec une solution diluée de sulfate de cuivre. D'après l'étude récente de Herbo et Sigalla (5), cet équilibre est très en faveur du membre de droite si l'on a $[I^-] > 10^{-1}$ et $[Cu] \simeq 10^{-5}$. Lorsque ces conditions sont satisfaites — elles le sont dans la plupart des expériences décrites plus haut —, la très petite quantité de cuivre introduite en solution se trouve quasi intégralement et constamment à l'état de variétés particulaires cuivreuses : *la concentration des composés cuivreux* $[Cu^{I}]$ *s'identifie à la concentration analytique du cuivre* [Cu].

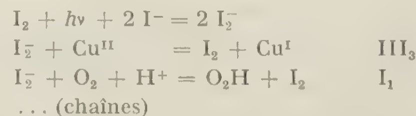
(*) En additionnant membre à membre les équation III_1 à III_5 on retrouve l'équation stoechiométrique conventionnelle $O_2 + 4H^+ + 4I^- = 2H_2O + 2I_2$, et l'on fait apparaître le rôle catalytique du couple Cu^{I}/Cu^{II}.

(**) Nous utilisons le signe = pour décrire des équations stoechiométriques globales ou partielles mettant en évidence des changements de nombre d'oxydation (hypothèse essentielles). Le signe $\rightleftarrows$ est réservé aux mécanismes détaillés en actes élémentaires (hypothèses secondaires).

La catalyse de l'autoxydation de l'iodure par les sels de cuivre est très certainement la conséquence de la réoxydation continue des composés cuivreux par l'oxygène dissous. L'étape III_1 première étape de ce processus complexe, est déterminante (rate determining). Cette hypothèse permet en effet de retrouver l'équation empirique (1), notamment les ordres 1 par rapport à l'oxygène et au cuivre analytique. L'influence des concentrations $[H^+]$ et $[I^-]$ sur la vitesse de la réaction catalysée s'explique aisément si l'on admet que la concentration du composé cuivreux participant à l'étape III_1 est une fonction complexe de ces deux concentrations ioniques (cf. hypothèses secondaires). Si la vitesse spécifique de l'étape III_1 est sensiblement plus grande que celle de l'étape déterminante II_1, *la condition d'un effet catalytique positif de traces de sels de cuivre lors de l'autoxydation en l'absence d'inducteur est satisfaite.*

Le radical libre O_2H, produit final de l'étape III_1, disparaît conformément à III_2. L'étape III_2, identique à I_2, est l'un des maillons essentiels du mécanisme en chaîne de Boyer et Ramsey (1). Bien qu'elle aboutisse à l'iode atomique complexé I_2^-, cette étape III_2 n'est pas initiatrice de chaînes réactionnelles dans les conditions de la présente étude. L'hypothèse opposée est en effet incompatible avec l'équation cinétique (1). L'absence de chaînes est la conséquence de la teneur relativement élevée en cuivre cuivrique que laisse subsister dans le milieu l'équilibre préétabli III_0 : comme I_2^- disparaît du champ de la réaction conformément à l'étape III_3, la vitesse de l'étape I_1 est négligeable. Enfin, l'eau oxygénée résultant de III_2 est *labile* dans les conditions de nos expériences. Dans ces milieux fortement acides, concentrés en iodure et dilués en composés cuivreux, le labile H_2O_2 disparaît selon III_4 et III_5 conformément au mécanisme de Bray (6), Taube (7) Sigalla et Herbo (2) (*).

Le schéma cinétique III est une théorie satisfaisante qui permet de comprendre l'effet inhibiteur éventuel des sels de cuivre. Dans les cas où la réaction se conforme au mécanisme I de Boyer et Ramsey, la présence de complexes cuivriques réduit la concentration du propagateur de chaînes comme le montre la séquence suivante (exemple de la réaction photochimique) :



$$I_2 + h\nu + 2\ I^- = 2\ I_2^-$$
$$I_2^- + Cu^{II} = I_2 + Cu^{I} \qquad III_3$$
$$I_2^- + O_2 + H^+ = O_2H + I_2 \qquad I_1$$

. . . (chaînes)

(*) La consommation de l'eau oxygénée par l'iodure est plus rapide que son élimination par Cu^{I} présent également dans le système; car la vitesse spécifique de la seconde réaction (8) n'est que 300 fois plus grande que la vitesse spécifique de la première (9) alors que la concentration de l'iodure est 10 000 fois plus grande que celle du cuivre.

Si la vitesse spécifique de l'étape III_3 est sensiblement plus grande que celle de l'étape I_1, *la condition d'un effet catalytique négatif du cuivre lors de l'autoxydation induite et photochimique est satisfaite.*

Hypothèses secondaires.

HERBO et SIGALLA [5] ont étudié l'oxydation de l'iodure par les ions cuivriques en l'absence d'oxygène, dans des conditions très voisines de l'étude cinétique actuelle. Les résultats de cette étude permettent de préciser la nature des complexes qui figurent effectivement dans l'équilibre préétabli III_o. Cette réaction est la suivante :



$$2\,CuI^+ + 7\,I^- = 2\,CuI_3^{2-} + I_3^- \text{ (const. éq } K_1) \qquad (a)$$

La montée rapide de la vitesse de la réaction catalysée est en bon accord avec l'hypothèse que $Cu\,I_3^{2-}$ *est la variété particulaire cuivreuse qui participe à l'étape déterminante* III_1. La forte pente de la partie ascendante de la courbe sur la figure 3 s'explique alors à partir du grand coefficient de l'iodure dans la réaction *a*.

Pour rendre compte de la partie descendante de la courbe de la figure 3 il faut admettre qu'à grande concentration en iodure, il se forme un second complexe cuivreux. Ce second complexe, stabilisé par un plus grand nombre d'atomes coordonnés réagit difficilement avec l'oxygène. Le calcul, basé sur les points de la partie descendante de la courbe (fig. 3) montre que l'indice de coordination du second complexe est égal à 6. La réaction de complexion est donc décrite par l'équation suivante :



$$CuI_3^{2-} + 3\ \ I^- = CuI_6^{5-} \text{ (const. éq. } K_2) \qquad (b)$$

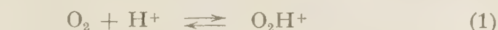
Dans le cadre de ces hypothèses, on peut calculer à partir des constantes d'équilibre K_1 et K_2, la vitesse la réaction dans les conditions des expériences du tableau II et de la figure 3. L'accord avec l'expérience est satisfaisant (annexe).

L'effet de l'iodure sur la vitesse permet ainsi de préciser la nature des complexes qui participent à l'étape déterminante du processus catalytique : au lieu de III_1 on peut donc écrire III'_1 :

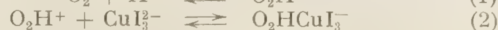


$$O_2 + H^+ + CuI_3^{2-} = O_2H + CuI^+ + 2\ I^- \qquad III'_1$$

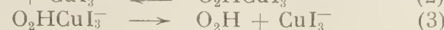
Ici s'arrête ce que l'expérience peut enseigner au sujet du mécanisme de cette réaction. Si l'on veut imaginer la séquence d'*actes élémentaires* dont se compose l'étape III'_1 — qui demeure complexe — on ne dispose plus que d'un guide théorique : l'idée que chacun de ces actes se caractérise par un changement de structure très simple [10]. Cette idée permet d'avancer des hypothèses secondaires. Malheureusement les libertés laissées à l'imagination dans l'élaboration de ces hypothèses secondaires sont grandes. Voici par exemple une séquence d'actes qui pourrait représenter le mécanisme détaillé de l'étape III'_1 :



$$O_2 + H^+ \rightleftarrows O_2H^+ \qquad (1)$$



$$O_2H^+ + CuI_3^{2-} \rightleftarrows O_2HCuI_3^- \qquad (2)$$



$$O_2HCuI_3^- \longrightarrow O_2H + CuI_3^- \qquad (3)$$



$$CuI_3^- \longrightarrow \longrightarrow CuI^+ + 2\,I^- \qquad (4 \text{ et } 5)$$

(1) et (2) sont ici des équilibres qui favorisent les produits initiaux et (3) détermine la vitesse du processus global. Une telle séquence n'a qu'une valeur illustrative. On pourrait en imaginer beaucoup d'autres tout en demeurant dans le cadre de l'expérience. Aussi les auteurs s'abstiennent de proposer des mécanismes détaillés semblables pour les autres étapes du mécanisme III.

Annexe

La concentration du complexe actif CuI_3^{2-} se calcule à partir des concentrations analytiques par application de la loi d'action des masses aux équilibres préétablis *a* et *b* :

$$[CuI_3^{2-}] = [Cu] \frac{K_1^{1/2}[I^-]^{7/2}}{[I_3^-]^{1/2} + K_1^{1/2}[I^-]^{7/2} + K_1^{1/2}.K_2[I^-]^{13/2}} \qquad (2)$$

D'après l'équation cinétique (1) il vient d'autre part :

$$v_c = k'[CuI_3^{2-}] \qquad (3)$$

où k' est une constante apparente dans les conditions des expériences du tableau II :

$$k' = k_c[O_2]\,.\,f_2([H^+])$$

Les valeurs des constantes K_1 et K_2 évaluées par approximations successives à partir des résultats de la présente étude et de l'étude de l'équilibre d'oxydation de l'iodure par les ions cuivriques [5] sont respectivement :

$$K_1 = 3{,}9.10^2 \qquad K_2 = 1{,}7.10^3$$

Au tableau V les vitesses observées sont comparées aux vitesses calculées grâce aux relations 2 et 3.

TABLEAU V

Influence de $[I^-]$ *sur* v_c.

N°	$[I^-]$	$[I_3^-]$m.10^5	v_c obs.	v_c calc.
30	0,038	1,4	1,7	4,0
32	0,056	2,0	4,8	7,3
33	0,076	2,3	8,7	8,7
10	0,094	2,2	9,3	7,8
34	0,150	2,4	4,5	4,5
35	0,188	2,1	2,6	2,6
37	0,225	2,2	1,6	1,7

La valeur adoptée pour $[I_3^-]$ est la concentration moyenne au cours des expériences : $[I_3^-]_m$. Malgré cette approximation, d'autant moins légitime que la concentration de l'iodure est plus petite, l'accord avec l'expérience est satisfaisant.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. H. Boyer et J. B. Ramsey. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 3802.
(2) J. Sigalla et C. Herbo. — *J. Chim. Phys.* 1957, 54, 733.
(3) J. Plotnikow. — *Z. Physik. Chem.*, 1907, 58, 214.
(4) C. Herbo et J. Sigalla. *Anal. Chim. Acta*, 1957, 17, 199.
(5) C. Herbo et J. Sigalla. — *J. Chim. Phys.*,
(6) W. C. Bray. — *Z. Physik. Chem.*, 1906, 54, 463.
(7) H. Taube. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 161.
(8) H. Hurwitz. — Mémoire, Bruxelles, 1957.
(9) J. H. Baxendale. — *Advances in Catalysis*, 1952, 4,. 31
(10) C. N. Hinshelwood. — *Journ. Chem. Soc.*, 1947, 694.

Nº 26. — NOUVEAU PROCÉDÉ DE CALCUL SEMI-THÉORIQUE DES INTÉGRALES COULOMBIENNES MONO ET DICENTRIQUES

par ANDRÉ JULG

[*Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor-Hugo, Marseille.*]

(*Manuscrit reçu le* 12.1.58.)

SOMMAIRE

Un procédé de calcul des intégrales coulombiennes monocentriques dans les atomes est proposé. On en déduit l'expression des orbitales atomiques : fonctions de Slater avec un Z faible. Ces fonctions renormées suivant le procédé de LÖWDIN fournissent les intégrales de base pour le calcul de la fonction d'onde moléculaire. Les valeurs ainsi obtenues sont très voisines de celles adoptées par PARR et PARISER dans leur théorie empirique.

La théorie des orbitales moléculaires appliquée à la structure des molécules conjuguées fournit toujours des valeurs beaucoup trop grandes pour les transitions électroniques ([1]). On sait aujourd'hui que ce désaccord systématique est dû à la surestimation des intégrales et tout particulièrement des intégrales coulombiennes monocentriques ([2]). PARR et PARISER ([3]) ont les premiers essayé de remédier à ce défaut en abandonnant le calcul théorique de ces intégrales à partir des orbitales atomiques de SLATER et en essayant de les évaluer directement à partir des données expérimentales. L'intégrale monocentrique J est prise égale à la différence entre le potentiel d'ionisation W et l'affinité électronique A. Pour le carbone éthylénique, par exemple, qui se trouve dans l'état (*sxyz*), J = 11,54 — 0,46 = 11,08 e. v au lieu des 16,93 e. v théoriques.

Les intégrales coulombiennes dicentriques sont calculées dans l'approximation plutôt arbitraire dite des sphères uniformément chargées. Les résultats obtenus par cette méthode sont en général excellents Toutefois, certains points restent encore à éclaircir. En particulier son application aux doublets électroniques de l'oxygène ou de l'azote. Par exemple PAOLONI ([4]) obtient pour l'électron isolé de l'oxygène du groupement carbonyle une valeur (14,6 e.v) différente de cette relative aux électrons du doublet (16,9 e.v). Ce résultat n'est d'ailleurs pas admis par tous les auteurs ([5]) car il est en contradiction avec les théories de l'atome qui adoptent le même type d'orbitale pour chacun des électrons $2p$.

Le calcul que nous allons développer s'apparente à celui de PARR et PARISER. Il évite cette dernière difficulté en jouant sur la modification des orbitales atomiques selon l'ionicité de l'atome. Les résultats obtenus sont légèrement différents, toujours plus faibles d'ailleurs. Nous nous sommes bornés dans cette étude aux atomes de carbone, d'azote et d'oxygène dans divers états de valence ainsi qu'à certains de leurs ions.

Énergie électronique d'un atome et de ses ions.

La détermination des niveaux énergétiques se fait en général sur l'ensemble des électrons, mais pour le problème qui nous intéresse nous séparerons le ou les électrons de l'orbitale *a*, utilisée ultérieurement dans la fonction moléculaire, des autres électrons formant le « cœur ». L'énergie totale de l'atome est alors

$$E = E_i + N_a\alpha + (N_a - 1)J_{a^2}$$

E_i = énergie du cœur.
N_a = nombre d'électrons a (1 ou 2).
J_{a^2} = intégrale coulombienne monocentrique.
α = énergie d'un électron a dans le cœur.

Quand l'atome passe de l'état neutre M à l'état ionique M^+ ou M^-, les orbitales atomiques décrivant les électrons sont modifiées. Si l'on calcule d'après les règles de SLATER ([6]) la charge nucléaire apparente on trouve par exemple pour l'azote :

$$Z_N = 7 - 2 \times 0,85 - 4 \times 0,35 = 3,90$$

pour l'ion N^+ :

$$Z_{N^+} = 7 - 2 \times 0,85 - 3 \times 0,35 = 4,25$$

et pour l'ion N^- :

$$Z_{N^-} = 7 - 2 \times 0.85 - 5 \times 0,35 = 3,55$$

Plus généralement nous admettrons que si dans l'atome neutre la charge est Z, dans l'ion M^+ elle est $Z(1 + \varepsilon)$ et dans l'ion M^- $Z(1 - \varepsilon)$. Nous supposerons dans la suite que ε est *faible*. Dans l'exemple de l'azote que nous avons pris, les règles de SLATER donnent 0,083. En conservant pour les orbitales atomiques des fonctions du type de SLATER, l'intégrale J est proportionnelle au paramètre Z. Nous admettrons qu'il en est de même pour α. En toute rigueur, dans α entrent les intégrales électroniques rigoureusement proportionnelles à Z mais aussi des intégrales cinétiques variant en Z^2. La petitesse postulée d'ε et le caractère empirique des calculs que nous allons développer nous autorisent cependant à utiliser une telle approximation. Il en sera de même pour l'énergie du cœur E_i.

D'autre part, on sait que la détermination de l'énergie électronique à partir d'orbitales atomiques n'est pas parfaite et doit être corrigée d'une quantité appelée « énergie de corrélation » que nous désignerons par Δ, Δ^+ et Δ^- selon qu'elle se rapporte à l'atome neutre ou à ses ions positif et négatif.

Dans ces conditions, l'énergie d'un atome M ne contenant qu'un *seul électron* sur l'orbitale *a* et de ses ions est :

$$\begin{cases} E^+ = E_i(1 + \varepsilon) + \Delta^+ \\ E \ \ = E_i + \Delta + \alpha \\ E^- = E_i(1 - \varepsilon) + \Delta^- + (2\alpha + J)(1 - \varepsilon) \end{cases}$$

D'où le potentiel d'ionisation

$$W = E^+ - E = -\alpha + [\varepsilon E_i + \Delta^+ - \Delta]$$

et l'affinité électronique :

$$A = E - E^- = -(\alpha + J) + \varepsilon(2\alpha + J) + [\varepsilon E_i + \Delta - \Delta^-]$$

soit en remplaçant $2\alpha + J$ par sa valeur approchée $-(W + A)$:

$$A = -(\alpha + J) - \varepsilon(W + A) + [\varepsilon E_i + \Delta - \Delta^-]$$

D'autre part la variation de l'énergie de corrélation est compensée quand on passe de l'ion plus à l'atome neutre par la variation d'énergie due au fait qu'on décrit l'ion en utilisant le Z de l'atome neutre ([7]). Si bien que la quantité $[\varepsilon \ E_i + \Delta^+ - \Delta]$ et par conséquent aussi $[\varepsilon \ E_i + \Delta - \Delta^-]$ sont *négligeables*. En tout cas elles sont *très voisines*, l'énergie de corrélation ne dépendant à peu près que du nombre d'électrons mis en jeu ([8]). Tout se passe donc comme si le cœur était le même dans l'atome et ses ions.

Dans le cas où l'atome neutre contient *deux électrons a*, on a de même

$$\begin{cases} E^{++} = E_i(1 + 2\varepsilon) + \Delta^{++} \\ E^+ \ = E_i(1 + \varepsilon) + \Delta^+ + \alpha(1 + \varepsilon) \\ E \ \ \ = E_i + 2\alpha + J \end{cases}$$

D'où les deux potentiels d'ionisation :

$$W_1 = E^+ - E = -\alpha - J + \varepsilon\alpha + [\varepsilon E_i + \Delta^+ - \Delta]$$
$$W_2 = E^{++} - E^+ = -\alpha - \varepsilon\alpha + [\varepsilon E_i + \Delta^{++} - \Delta^+]$$

avec

$$\varepsilon\alpha \sim -\varepsilon W_2 \quad \text{et} \quad \varepsilon E_i + \Delta^+ - \Delta = \varepsilon E_i + \Delta^{++} - \Delta^+ \sim 0$$

Calcul des intégrales J.

Les calculs précédents permettent d'atteindre la valeur de l'intégrale J à partir des potentiels d'ionisation et de l'affinité électronique, quantités connues expérimentalement et du paramètre ε.

Quand l'atome ne contient qu'un seul électron *a*, on a :

$$J = W - A - \varepsilon(W + A)$$

et pour une paire :

$$J = W_2 - W_1 - 2\varepsilon W_2$$

Si on néglige ε, les valeurs obtenues pour J coïncident avec celles utilisées par PARR et PARISER pour un électron unique et celles proposées par PAOLINI pour une paire.

Utilisant la remarque faite plus haut, nous *admettrons* que lorsqu'un atome contient des orbitales de même espèce, occupées par des nombres différents d'électrons, comme c'est le cas des orbitales $2p$ dans l'atome d'oxygène pris dans l'état s^2xyz^2, les charges effectives, donc les orbitales atomiques et les intégrales J sont les mêmes pour les électrons isolés (x et y) que pour ceux de paires (z).

Cette hypothèse permet le calcul de ε en égalant les deux valeurs trouvées de J pour l'électron isolé et pour la paire.

1. *Atome d'oxygène.* — Dans le groupement carbonyle l'oxygène est dans l'état (s^2 x^2 y z, V_2) selon les notations de MULLIKEN ([9]). Les tables de SKINNER et PRITCHARD ([10]) fournissent les niveaux :

O^+	s^2x^2y	$\uparrow W = 17,21$	O^{++}	s^2xy	$\uparrow W_2 = 34,16$
O	s^2x^2yz	$\uparrow A = 2,69$	O^+	s^2xyz	$\uparrow W_1 = 14,75$
O^-	$s^2x^2yz^2$		O	s^2xyz^2	

D'où :

$$J = 14,52 - 19,9\varepsilon = 19,41 - 68,3\varepsilon$$
$$\varepsilon = 0,101 \quad \text{et} \quad J = 12,51 \ e.v.$$

Dans le furanne la structure de l'oxygène est plus complexe. L'orbitale z doublement occupée reste pure alors que les quatre autres électrons se

placent sur trois orbitales symétriques, coplanaires, hybridées en sp^2, analogues à celles du carbone éthylénique. L'oxygène est dans un état $\left(s^{\frac{4}{3}}\, p^{\frac{8}{3}}\, z^2, V_2\right)$. Pour calculer l'intégrale correspondante nous interpolerons linéairement entre les valeurs correspondant aux états (s^2x^2yz, V_2) et (sxy^2z^2, V_2) [11]. Pour ce dernier on a :

$$\begin{array}{ll} O^+ \; sy^2z^2 & \uparrow W = 17{,}91 \\ O \; sxy^2z^2 & \uparrow A = 4{,}85? \\ O^- \; sx^2y^2z^2 & \end{array} \qquad \begin{array}{ll} O^{++} \; sxy^2 & \uparrow W_2 = 34{,}21 \\ O^+ \; sxy^2z & \uparrow W_1 = 15{,}13 \\ O \; sxy^2z^2 & \end{array}$$

Malheureusement la valeur de A (4,85 e. v.) est incertaine et ne peut être utilisée. Elle fournit la relation : $J = 13{,}06 - 22{,}8\,\varepsilon$, trop différente de celle obtenue pour l'état (s^2x^2yz) : $J = 14{,}52 - 19{,}9\,\varepsilon$ alors qu'à partir de W_1 et W_2, on obtient :

$$J = 19{,}08 - 68{,}4\,\varepsilon,$$

relation très voisine de son analogue.

Puisqu'il ne s'agit que d'évaluer un terme correctif, nous admettrons que la variation de W — A est proportionnelle à celle de $W_2 - W_1$ pour les deux états à un ou deux électrons s. Pour l'oxygène (sxy^2z^2) on trouve alors :

$$W - A = 14{,}27 \qquad \text{et} \qquad A = 3{,}64 (\neq 4{,}85)$$
$$J = 14{,}27 - 21{,}5\varepsilon = 19{,}08 - 68{,}4\varepsilon$$

d'où

$$\varepsilon = 0{,}102 \qquad \text{et} \qquad J = 12{,}12 \text{ e.v.}$$

La valeur ainsi obtenue pour ε est pratiquement la même que celle trouvée ci-dessus. Ce qui signifie que la constante d'écran est la même pour les électrons $2s$ et $2p$, comme le veulent les règles de SLATER.

L'intégrale J de l'oxygène furannique correspondant à $s\frac{4}{3}$ est $J = 12{,}25$ e. v.

2. *Atome d'azote.* — Les données expérimentales relatives aux divers états de l'azote $(sxyz^2, V_3)$ sont :

$$\begin{array}{ll} N^+ \; sxz^2 & \uparrow W = 14{,}32 \\ N \; sxyz^2 & \uparrow A = 1{,}58 \\ N^- \; sxy^2z^2 & \end{array} \qquad \begin{array}{ll} N^{++} \; sxy & \uparrow W_2 = 29{,}16 \\ N^+ \; sxyz & \uparrow W_1 = 11{,}95 \\ N \; sxyz^2 & \end{array}$$

D'où

$$J = 12{,}74 - 15{,}9\varepsilon = 17{,}21 - 58{,}3\varepsilon$$
$$\varepsilon = 0{,}106 \qquad \text{et} \qquad J = 11{,}07$$

Pour l'état (s^2xyz, V_3) seul le calcul utilisant les ions N^+ et N^- est possible si l'on veut conserver le même squelette.

$$\begin{array}{ll} N^+ \; s^2xy & \uparrow W = 13{,}84 \\ N \; s^2xyz & \uparrow A = 0{,}86 \\ N^- \; s^2xyz^2 & \end{array}$$

Adoptant la même valeur pour ε que dans N $(sxyz^2)$:

$$J = 12{,}98 - 14{,}7\varepsilon = 11{,}42 \text{ e.v.}$$

En résumé, pour l'azote du type anilique ou pyrolique de structure $\sigma^3\, z^2$ (soit $sxyz^2$),

$$J = 11{,}07 \text{ e. v.}$$

et dans la pyridine ($\sigma^4 z$ soit $s\frac{4}{3}\, p\frac{8}{3}\, z$) $J = 11{,}19$ e.v. par interpolation.

3. *Atome de Carbone.* — Ici encore nous ne possédons pas pour le carbone éthylénique d'état à deux électrons z pour calculer ε. Pour tourner la difficulté nous remarquerons que l'ε trouvé dans l'azote (0,106) est légèrement supérieur à celui de l'oxygène (0,102). Ce résultat conforme aux règles de SLATER nous autorise à extrapoler et à prendre pour le carbone 0,110.

A partir des états :

$$\begin{array}{ll} C^+ \; sxy & \uparrow W = 11{,}54 \\ C \; sxyz & \uparrow A = 0{,}46 \\ C^- \; sxyz^2 & \end{array}$$

on trouve : $J = 11{,}08 - 12{,}0\,\varepsilon = 9{,}87$ e. v.

Il est intéressant de calculer les intégrales coulombiennes J_{xy} et d'échange K_{xy}. Ce calcul se fait à partir des énergies des états (sx^2y, V_2) et $(sxyz, V_4)$:

$$C_{V_2} - C_{V_4} = J_{x^2} - J_{xy} + \frac{1}{2} K_{xy} = 1{,}55 \text{ e.v.}$$

En utilisant la relation $J_{xy} = J_{x^2} - 2\,K_{xy}$ liant des orbitales de SLATER de même nature, on trouve :

$$K_{xy} = 0{,}63 \text{ e.v.}$$
$$J_{xy} = 9{,}24 \text{ e.v.}$$

Le calcul théorique à partir de fonctions de SLATER fournit pour le rapport J_{x^2}/J_{xy} la valeur 1,11. Ici on trouve 1,07. L'accord est bon, justifiant ainsi les hypothèses faites.

4. *Application aux ions.* — Les calculs précédents permettent de calculer aussi les valeurs des intégrales relatives aux ions. Pour l'azote par exemple dans un sel de pyridinium, N^- correspond au squelette sxy, le doublet libre étant maintenant partagé avec le cation. Nous négligeons le défaut de planéité qui résulte de la saturation du doublet.

$$J_{N^+} = J_N(1 + \varepsilon_N) = 12{,}24 \text{ e.v.}$$

5. *Conclusions.* — En admettant que les électrons dans les atomes soient décrits par des orbitales de SLATER, les valeurs des potentiels d'ionisation et de l'affinité électronique fournissent pour les intégrales coulombiennes les valeurs rassemblées dans le

tableau I

TABLEAU I

Atome	Type	J	Z
Oxygène	Carbonyle	12,51	2,35
	Furanne	12,25	2,30
Azote	Pyrole	11,07	2,08
	Pyridine	11,19	2,10
	Pyridinium	12,24	2,30
Carbone	Ethylène	9,87	1,85

La valeur de la charge Z permet de calculer les intégrales coulombiennes, d'échange ionique à partir des formules classiques, (voir plus loin).

Remarques sur les atomes dans les molécules :

Dans les calculs précédents nous avons supposé que les atomes étaient isolés, dans des états spectroscopiques bien déterminés. Pour le carbone par exemple la structure adoptée *sxyz* signifie que les quatre électrons sont chacun sur leur orbitale avec des spins indépendants. L'énergie de l'atome est dans ces conditions :

$$E = \sum_i N_i I_i + \sum_i (N_i - 1) J_{ii} + \sum_{(ij)} N_i N_j \left(J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij}\right)$$

en utilisant les notations classiques [12].

Mais en réalité les électrons du cœur sont engagés dans les liaisons σ avec les électrons des atomes voisins. Pour le carbone les orbitales *atomiques* de base *sxy* doivent être remplacées par les orbitales *moléculaires* σ_1, σ_2, σ_3, contractées avec les atomes voisins, doublement occupées.

Négligeons la variation de Z pour simplifier. L'énergie de l'atome de carbone dans la molécule est :

$$E_M = E_l + I_Z + (2J - K)_{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2} + (C^+, z^2)$$

C^+ désignant le potentiel créé par les atomes voisins privés des électrons entrant dans les liaisons σ_1, σ_2, σ_3.

De même :

$$E^+_M = E_l$$

et

$$E^-_M = E_l + 2I_Z + J_{z_2} + 2(2J - K)_{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2} + 2(C^+, z^2)$$

d'où

$$\begin{cases} -W_M = I_Z + (2J - K)_{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2} + (C^+, z^2) \\ -A_M = I_Z + J_{z^2} + (2J - K)_{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2} + (C^+, z^2) \end{cases}$$

Pour évaluer la quantité (2J — K) nous remplacerons les orbitales moléculaires σ par leur valeur approchée [13] :

$\sigma = \lambda\,(t' + t)$ où λ est le facteur de normalisation, t l'orbitale atomique issue de l'atome de carbone en question et t' celle de son voisin intéressé dans la liaison σ. On voit alors que :

$$\begin{cases} -W_M = I_z + \left(J - \frac{1}{2} K\right)_{sz+xz+yz} + (C, z^2) \\ -A_M = I_z + J_{z^2} + \left(J - \frac{1}{2} K\right)_{sz+xz+yz} + (C, z^2) \end{cases}$$

en désignant par C le potentiel créé par les atomes voisins *neutres*.

Soit :

$$\begin{cases} -W_M = -W + (C, z^2) \\ -A_M = -A + (C, z^2) \end{cases}$$

La valeur de l'intégrale dans la molécule $J^M_{z^2}$ égale à $W_M - A_M$ est égale à l'intégrale dans l'atome $W - A$. Ainsi se trouvent justifiés les résultats qui ont été jusqu'à ce jour obtenus sur des états spectroscopiques et appliqués à des états moléculaires.

L'introduction de la variation de la charge effective ne modifie pas ces conclusions. En effet :

$$\begin{aligned} W_M &= -\alpha - (C, z^2) = W - (C, z^2) \\ A_M &= -\alpha - J_M - (C, z^2) + \varepsilon[2\alpha + J + 2(C, z^2)] \\ &= A - (C, z^2) + 2\varepsilon(C, z^2) \\ W_M - A_M &= J_M + \varepsilon[A + W - 2(C, z^2)] \\ &= W - A - 2\varepsilon(C, z^2) \end{aligned}$$

introduisant la valeur de l'intégrale dans l'atome

$J = W - A - \varepsilon(W + A)$ on trouve bien $J_M = J$

Energie d'un électron dans le cœur :

Les relations établies au premier paragraphe permettent de calculer la valeur de la quantité α. Dans le cas d'un électron unique : $\alpha_1 = -W$ et pour une paire : $\alpha_2 = -W_2\,(1 - \varepsilon)$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. Pour le furanne et la pyridine nous avons utilisé comme pour le calcul de J l'interpolation entre les deux valeurs correspondant à s et à s^2.

TABLEAU II

Atome	Type	α_1	α_2
Oxygène	Carbonyle	— 17,21	— 30 71
	Furanne		— 30,74
Azote	Pyrole		— 26,07
	Pyridine	— 14,16	
Carbone	Ethylène	— 11,54	

Ces quelques remarques remettent en question l'expression des quantités I_{pp} qui s'introduisent dans la théorie du champ moléculaire self-consistent [14].

On définit les éléments :

$$I_{pq} = (p|T + Q^+ + \sum_{K \neq Q} K - \sum_{k \neq q} k^2|q)$$

avec les notations classiques :

T opérateur cinétique, Q^+ potentiel de l'atome Q privé de son électron q, K potentiel créé par l'atome neutre K, k orbitale atomique de l'atome K utilisée dans les orbitales moléculaires.

Mais en fait les orbitales atomiques p, q, ... utilisées qui étaient les fonctions propres des atomes isolés sont modifiées et deviennent $p + \Delta p$, $q + \Delta q$, ... fonctions propres des atomes en présence des autres :

$$(q + \Delta q|T + Q^+ + C) = (q + \Delta q)E_{q+\Delta q}$$

d'où

$$I_{p+\Delta p,\, q+\Delta q} = E_{q+\Delta q}S_{p+\Delta p,\, q+\Delta q} - \sum_{k \neq q} (k + \Delta k,\, k + \Delta k,\, p + \Delta p,\, q + \Delta q).$$

Les intégrales du type (k^2, $p \Delta q$) sont négligeables à cause de la petitesse de la perturbation. Reste

$$I_{p+\Delta p,\, p+\Delta p} = E_{p+\Delta p} - \sum_{k \neq p} (k^2, p^2) = -W + \sum_{K \neq P} (K, p^2) - \sum_{k \neq p} (k^2, p^2)$$

en remplaçant $E_{p+\Delta p}$ par la valeur précédemment trouvée. C'est précisément l'expression classique de I_{pp}. Résultat extrêmement intéressant.

Problème de la non-orthogonalité des orbitales atomiques.

Dans leur théorie semi-empirique Parr et Pariser négligent le recouvrement des orbitales. La plupart des auteurs suivant leur trace adoptent cette approximation. Nous allons examiner l'incidence de cette supposition sur les intégrales déterminées ci-dessus ainsi que sur les coulombiennes qui en résultent.

Löwdin [15] a montré qu'il était possible de remplacer l'ensemble des orbitales réelles (p) non orthogonales par les orbitales ($p^\times$) orthonormées définies par la relation :

$$p^\times = p - \frac{1}{2} \sum_{k \neq p} kS_{pk} + \frac{3}{8} \sum_{k,\, h \neq k,\, p} kS_{kh}S_{hp} + \cdots$$

Les calculs sont alors grandement facilités, les intégrales de recouvrement entre les nouvelles orbitales étant nulles. Mais les intégrales que nous venons de déterminer à partir des données expérimentales correspondent à des orbitale réelles, si bien que l'on doit les recalculer. Puisqu'il ne s'agit que d'évaluer un terme correctif, l'approximation de Mulliken [16] pour les intégrales électroniques tricentriques du type (a^2, bc) est suffisante.

Au troisième ordre en S, on a :

$$p^{\times 2} = p^2 + \frac{1}{4} \sum_{k \neq p} (p^2 - k^2)S^2_{pk}$$

et

$$(p^{\times 2}, p^{\times 2}) = (p^2, p^2)\left\{1 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq p} S^2_{pk}\left[1 - \frac{(p^2, k^2)}{(p^2, p^2)}\right]\right\}$$

La décroissance rapide des intégrales de recouvrement permet dans le calcul de Σ de ne tenir compte que les atomes K adjacents à P. Pour atteindre l'ordre de grandeur de la correction nous utiliserons des fonctions de Slater avec un Z ajusté sur l'intégrale monocentrique. Ce procédé fournit d'ailleurs des valeurs très voisines de celles adoptées par Parr et Pariser. Par exemple pour la liaison carbone-carbone :

TABLEAU III

d_c — cA°	J_Z = 1,85	J. Parr et Pariser [3]
1,46	7,20	7,16
2,48	5,12	5,35
3,72	3,66	3,75

Mais les intégrales de recouvrement sont beaucoup plus grandes (Z plus faibles) que dans le calcul classique.

Dans ces hypothèses on trouve, si n est le nombre de carbones adjacents à l'atome de carbone considéré :

$$(p^{\times 2}, p^{\times 2}) = (p^2, p^2)(1 + 0{,}043n)$$

Soit pour un carbone *primaire* 10,3 e. v., pour un *secondaire* 10,7 et pour un *tertiaire* 11,1. Ces valeurs sont pratiquement égales à la valeur moyenne adoptée dans la méthode de Parr et Pariser qui oscille entre 10, 6 et 11,1 e. v.

La renormalisation modifie aussi l'expression des intégrales coulombiennes dicentriques :

$$(p^{\times 2}, q^{\times 2}) = (p^2, q^2) - \frac{1}{4} S^2_{pq}[(p^2, q^2) + (q^2, q^2) - 2(p^2, q^2)] + \frac{1}{4} \sum_{k \neq p,\, q} S^2_{pk}[(p^2, q^2) - (k^2, q^2)] + \frac{1}{4} \sum_{k \neq p,\, q} S^2_{qk}[(p^2, q^2) - (k^2, p^2)].$$

La correction ne joue que si P et Q sont adjacents. Dans le cas des hydrocarbures conjugués :

$$(p^{\times 2}, q^{\times 2}) = (p^2, q^2)(1 - 0{,}07 + 0{,}03N)$$

N désignant le nombre total d'atomes de carbone

ajacents à P et Q. En général N = 2 ou 3, ce qui rend la correction négligeable.

Quant aux autres intégrales, ioniques, d'échange ou à plus de deux centres, elles sont nulles d'après la formule de MULLIKEN.

Conclusion :

Il résulte de toutes ces considérations que la connaissance des potentiels d'ionisation et de l'affinité électronique permet de calculer directement les intégrales atomiques. En admettant que les orbitales soient décrites par des fonctions de SLATER, ces valeurs permettent de déterminer la charge apparente et par suite les intégrales coulombiennes par les formules classiques ([17]). La renormalisation des orbitales conduit à une légère modification des intégrales monocentriques mais laisse pratiquement inchangées les intégrales coulombiennes dicentriques et rend négligeables les autres intégrales. Les valeurs ainsi trouvées sont très voisines de celles adoptées PARR et PARISER.

Ces résultats seront utilisés dans un prochain article pour la résolution de problèmes concrets.

***

Que Monsieur BERTHIER (Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Paris) trouve ici l'expression de tous nos remerciements pour avoir relu notre manuscrit et pour nous avoir fait part de ses intéressantes remarques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. JULG et B. PULLMAN. — *J. Chim. phys.*, 1955, F2, 481.
(2) W. MOFFIT. — *Proc. Roy. Soc.*, A 1951, **210**, 224, 245 et 1953, **218**, 486.
W. MOFFIT et J. SCANLAN. — *Ibid.*, 1953, **218**, 464 et **220**, 530.
(3) R. PARISER et R. G. PARR. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 466 et 767.
R. G. PARR et R. PARISER. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 711.
(4) L. PAOLINI. — *Nuovo Cimento*, 1956, X, **4**, 410.
(5) J. W. SIDMAN. — *J. chem. Phys.*, 1957, **27**, 429.
T. ANNO, I. MATUBARA et A. SÂDO. — *Bull. chem. Soc.*, Japan, 1957, **29**, 168.
M. SENDER et G. BERTHIER. — *J. Chim. phys.* (sous presse).
(6) J. C. SLATER. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57.
(7) W. MOFFIT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A **202**, 539.
(8) Voir par exemple les résultats obtenus par GREEN et COLL. (*Phys. Rev.*, 1953, **93**, 273) sur les systèmes à deux électrons.
(9) R. S. MULLIKEN. — *J. chem. Phys.*, 1934, **2**, 782.
(10) H. A. SKINNER et H. O. PRITCHARD. — *Trans. Farad. Soc.*, 1953, **371**, 1254.
(11) R. D. BROWN et A. PENFOLD. — *Trans. Farad. Soc.*, 1957, **412**, 397.
(12) W. MOFFIT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A**, **202**, 534.
(13) A. JULG. — *Thèse*, Paris 1955.
(14) Voir par exemple : G. BERTHIER. — *J. Chim. phys.*, 1953, **50**, 344.
(15) P. O. LÖWDIN. — *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 365.
(16) R. S. MULLIKEN. — *J. Chim. phys.*, 1949, **46**, 500 et 521.
(17) C. C. J. ROOTHAAN. — *J. chem. Phys.*, 1951. **19**, 1445 et Special Technical Report 1955.

N° 27. — COMPOSÉS MÉTALLIQUES DE LA DIHYDROXY-2-4 ACÉTOPHENONE

I. — Constantes d'ionisation de la dihydroxy-2,4 acétophénone. Détermination de la formule d'un complexe solide.

par Jean-Charles PARIAUD

[*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Laboratoire de Chimie-Physique.*]

(*Manuscrit reçu le* 13.2.58.)

SOMMAIRE

La structure moléculaire de la dihydroxy-2,4 acétophénone permet d'envisager la formation de composés organométalliques. L'ion cuivre donne en particulier un certain nombre de composés solubles ou insolubles dont on a étudié la formation à l'aide des méthodes expérimentales habituelles.

L'un de ces composés a particulièrement retenu notre attention, à cause de la forumle inhabituelle qui pouvait lui être attribuée. Si la dihydroxy-2-4-acétophénone reçoit le symbole RH_2, on peut le représenter par la formule :



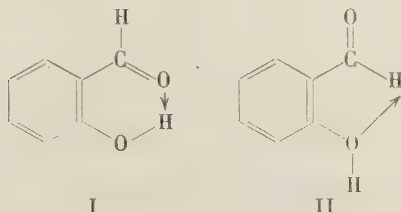
$$[Cu_3(RH)_6, RH_2]$$

On propose une représentation structurale spatiale pour cette molécule.

Introduction.

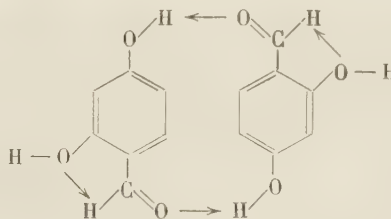
La dihydroxy-2,4 acétophénone possède deux groupements OH phénoliques et un groupement CO carbonyle. Ce dernier peut être donneur d'électron et former une liaison hydrogène avec les groupements OH. Cependant, il est difficile d'admettre que dans une *molécule simple* (1), l'oxygène de CO puisse former une liaison avec l'OH situé en position 4. S'il devait se former un chélate, celui-ci devrait apparaitre entre le CO et l'OH en position 2.

Il en est ainsi dans le cas de l'aldéhyde salicylique, considéré (1) comme un « benzaldéhyde normal » pour lequel la spectrographie infrarouge confirme la représentation I, plutôt que II.

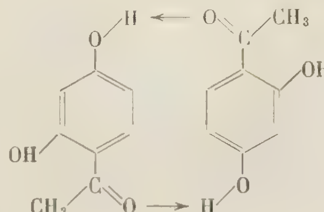


I II

Au contraire dans le cas du dihydroxy-2,4 benzaldéhyde, la fréquence 2 765 cm^{-1} propre au groupement CH est en contradiction avec la valeur 2 744 cm^{-1} généralement accordée à CH de l'aldéhyde salicylique. Cette constatation montre que le groupe CH ne serait pas libre, mais lui-même engagé dans une liaison hydrogène, indiquant probablement une tendance à la polymérisation (1). Cette conclusion est confirmée par le fait que le groupement CO du dihydroxy-2,4 benzaldéhyde absorbe à 1 631 cm^{-1} tandis que le groupement correspondant de l'aldéhyde salicylique absorbe à 1 666 cm^{-1}.

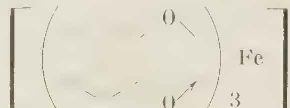


Dans le cas de la dihydroxy-2,4 acétophénone, l'oxygène des OH phénoliques ne peut être donneur d'électron, puisque le H du groupement aldéhyde — CHO est remplacé par un radical CH_3, mais il reste cependant la possibilité d'une polymérisation qui serait due à un échange d'électron entre un oxygène du groupement CO d'une première molécule et l'hydrogène d'un groupement OH d'une molécule différente de la première.



Dans les formules précédentes où l'on a refermé un cycle entre un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène, on peut envisager de remplacer ce dernier par un atome métallique et former ainsi un chélate métallique.

Enfin rappelons que les diphénols donnent des composés dans lesquels un groupement OH remplit la fonction phénolique, l'autre se liant au métal par liaison coordinante. Par exemple [2] entre le fer et le pyrocatéchol existe un anion complexe de la forme :



L'intérêt des polyphénols-cétones est donc indéniable. La plus simple est la dihydroxy-2,4 acétophénone.

Dans le courant de l'article nous lui donnerons le symbole DH24Ac. Lorsqu'il sera nécessaire de faire ressortir ses deux fonctions phénoliques, spécialement pour les calculs des constantes de dissociation et des constantes de stabilité des complexes, nous lui donnerons le symbole RH_2.

A. CONSTANTES D'IONISATION DE LA DIHYDROXY- 2,4 ACÉTOPHÉNONE

Les constantes d'ionisation des diacides ont été fréquemment déterminées par la méthode spectrophotométrique [3, 4, 5]. Celle-ci repose sur la variation de l'intensité d'absorption avec le pH, pour un composé pouvant se présenter sous diverses formes en solution.

Si l'on appelle RH_2 la dihydroxy-2,4 acétophénone, on devra écrire que la concentration totale des trois formes possibles est :

$$C_R = (RH_2) + (RH^-) + (R^=)$$

l'absorption totale à un pH et une longueur d'onde déterminée est exprimée par la relation :

$$D = \varepsilon_1 l(RH_2) + \varepsilon_2 l(RH^-) + \varepsilon_3 l(R^=).$$

ε_1, ε_2, ε_3 : coefficients moléculaires d'absorption. l : épaisseur de la cuve.

D'autre part :

$$\frac{(RH^-)(H^+)}{(RH_2)} = K_{A1} \qquad \frac{(R^=)(H^+)}{(RH^-)} = K_{A2}$$

les deux expressions permettent de calculer (RH_2) et $(R^=)$ en fonction de (RH^-) et des constantes. On porte ces valeurs dans celle de D, et multiplie les deux membres par

$$C_R = (RH_2) + (RH^-) + (R^=).$$

On obtient finalement l'expression :

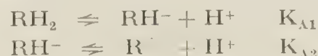
$$D\left(1 + \frac{(H^+)}{K_{A1}} + \frac{K_{A2}}{(H^+)}\right) = C_R . l . \left(\varepsilon_1 . \frac{(H^+)}{K_{A1}} + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 . \frac{K_{A2}}{(H^+)}\right)$$

Cette équation nécessite 5 valeurs de D à 5 pH différents. L'inconvéneint de cette méthode réside dans le report des erreurs. On peut partiellement y remédier en appliquant l'équation dans des domaines de pH, tels qu'une ou plusieurs des formes prévues disparaissent [3, 6, 7].

En milieu très acide : $D_1 = \varepsilon_1 l . C_R$
Au point isoélectrique : $D_2 = \varepsilon_2 l . C_R$
En milieu très basique : $D_3 = \varepsilon_3 l . C_R$

Méthode de Bjerrum.

Nous avons préféré la méthode potentiométrique, utilisée par Bjerrum [8,9], analogue a celle de la « fonction de formation » employée pour les métaux, et dans laquelle le métal complexé est remplacé par l'hydrogène.



$$RH_2 \rightleftharpoons RH^- + H^+ \qquad K_{A1}$$
$$RH^- \rightleftharpoons R^= + H^+ \qquad K_{A2}$$

Si l'on appelle C_R la concentration totale en corps organique et C_S la concentration des ions H^+ liés à $R^=$:

$$C_R = (RH_2) + (RH^-) + (R^=) \qquad (1)$$
$$C_S = (RH^-) + 2(RH_2) \qquad (2)$$

Le nombre moyen de H^+ lié à $R^=$ peut donc être défini :

$$\bar{n}_R = \frac{C_S}{C_R} = \frac{K_{A1}(H^+) + 2(H^+)^2}{K_{A1} . K_{A2} + K_{A1}(H^+) + (H^+)^2} \qquad (3)$$

$$\frac{1}{K_{A1}} = \frac{\bar{n}_R K_{A2} + (\bar{n}_R - 1)(H^+)}{(2 - \bar{n}_R) . (H^+)^2}$$

$$\frac{1}{K_{A1}} = \frac{(\bar{n}_R - 1)}{(2 - \bar{n}_R)(H^+)} . \left(1 + \frac{\bar{n}_R . K_{A2}}{(\bar{n}_R - 1)(H^+)}\right)$$

$$pK_{A1} = pH + \text{Log}\,\frac{\bar{n}_R - 1}{2 - \bar{n}_R} + \text{Log}\left[1 + \frac{\bar{n}_R . K_{A2}}{(\bar{n}_R - 1)(H^+)}\right] \qquad (4)$$

De la même manière on obtiendrait :

$$pK_{A2} = pH + \text{Log}\,\frac{\bar{n}_R}{1 - \bar{n}_R} - \text{Log}\left[1 + \frac{(2 - \bar{n}_R)(H^+)}{(1 - \bar{n}_R) . K_{A1}}\right] \qquad (5)$$

L'équation (4) est valable pour $n_R > 1$.
L'équation (5) est valable pour $n_R < 1$.

La connaissance de K_{A1} et de K_{A2} est donc liée à celle de $\bar{n}_R$ lui-même égal à C_S/C_R, c'est-à-dire finalement à C_S, qui ne peut être déterminée directement, mais l'équation de neutralité électrique s'écrit :

$$(H^+) + (Na^+) = (RH^-) + 2(R^=) + (OH^-)$$
$$2(RH_2) + (RH^-) + (H^+) + (Na^+)$$
$$= 2(RH_2) + 2(RH^-) + 2(R^=) + (OH^-)$$
$$C_S = 2C_R + (OH^-) - (H^+) - (Na^+) \qquad (6)$$

(H^+) est donnée par le pH.
(OH^-) par l'équilibre ionique de l'eau.

C_R et (Na^+) sont corrigés en permanence à cause de la variation de volume au cours du titrage potentiométrique.

TABLEAU I

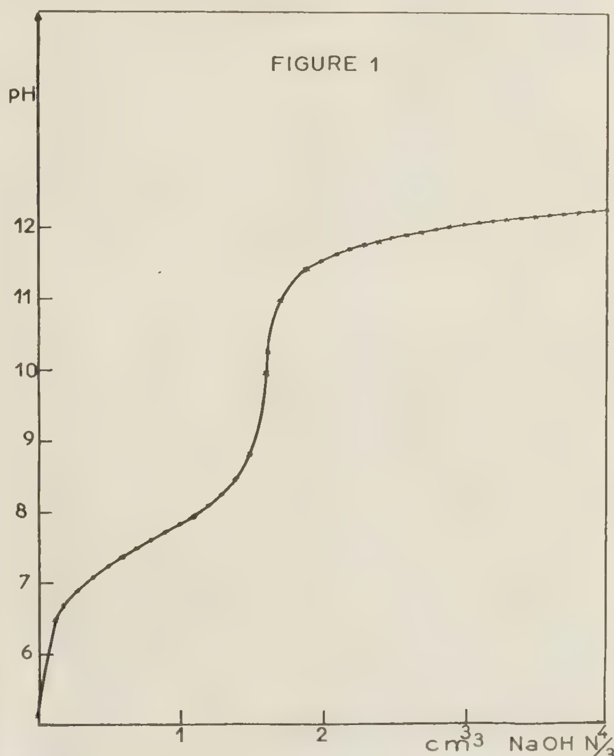
cm^3 NaOH N/3	pH	C_R	(Na^+)	n_R	pK_{A1}	pK_{A2}
—	—	—	—	—	—	—
0,00	5,14	0,0200	—	1,9996	8,40	
0,13	6,49	0,0199	0,00161	1,919	7,54	
0,20	6,71	0,0198	0,00248	1,875	7,55	
0,30	6,92	0,0198	0,00371	1,813	7,56	
0,40	7,08	0,0197	0,00492	1,750	7,56	
0,50	7,23	0,0196	0,00613	1,687	7,57	
0,60	7,37	0,0195	0,00733	1,624	7,59	
0,70	7,49	0,0195	0,00852	1,563	7,59	
0,80	7,61	0,0194	0,00971	1,499	7,61	
0,90	7,73	0,0193	0,01088	1,436	7,62	
1,00	7,83	0,0193	0,01205	1,376	7,61	
1,10	7,95	0,0192	0,01320	1,313	7,61	
1,20	8,07	0,0191	0,01435	1,249	7,59	
1,30	8,24	0,0191	0,01549	1,189	7,61	
1,40	8,48	0,0190	0,01662	1,125	7,64	
1,50	8,84	0,0189	0,01775	1,061	7,65	
1,60	9,95	0,0189	0,01887	1,006	7,76	
1,61	10,24	0,0189	0,01898	1,005	7,96	
1,70	10,95	0,0188	0,01997	0,986		12,81
1,81	11,28	0,0187	0,02116	0,973		12,83
1,90	11,43	0,0187	0,02216	0,962		12,84
2,00	11,54	0,0186	0,02325	0,941		12,74
2,10	11,62	0,0185	0,02433	0,915		12,66
2,20	11,69	0,0185	0,02540	0,898		12,63
2,30	11,75	0,0184	0,02646	0,875		12,59
2,40	11,81	0,0183	0,02752	0,857		12,59
2,50	11,85	0,0183	0,02856	0,835		12,56
2,60	11,90	0,0182	0,02961	0,820		12,56
2,70	11,94	0,0182	0,03064	0,806		12,56
2,80	11,97	0,0181	0,03167	0,778		12,51
2,90	12,00	0,0180	0,03269	0,752		12,48
3,00	12,03	0,0180	0,03370	0,737		12,48
3,10	12,06	0,0179	0,03471	0,717		12,46
3,20	12,09	0,0179	0,03571	0,708		12,47
3,30	12,11	0,0178	0,03670	0,679		12,43
3,40	12,14	0,0177	0,03769	0,669		12,44
3,50	12,15	0,0177	0,03867	0,632		12,38
3,60	12,18	0,0176	0,03964	0,628		12,41
3,70	12,19	0,0176	0,04061	0,593		12,35
3,80	12,21	0,0175	0,04157	0,573		12,34
3,90	12,23	0,0174	0,04252	0,555		12,33
4,00	12,24	0,0174	0,04347	0,524		12,28

Dans les limites de pH ou le calcul de pK_{A1} est valable, le rapport $K_{A2}/(H^+)$ est pratiquement négligeable. Il en est de même pour $(H^+)/K_{A1}$ dans le calcul de pK_{A2}. Ainsi les formules (4) et (5) sont-elles appliquées avec les deux premiers termes seulement.

On peut donc définir les pK des deux fonctions acides de la dihydroxy-2,4 acétophénone (fig. 1).

$$pK_{A1} \text{ moyen } = 7{,}61 \pm 0{,}02$$
$$pK_{A2} \text{ moyen } = 12{,}59 \pm 0{,}05$$
$$K_{A1} = 2{,}455 . 10^{-8}$$
$$K_{A2} = 2{,}570 . 10^{-13}$$

Remarque. — Les dosages ont été faits en solution M/50 dans l'alcool 20 % à 25 °C ± 0,1. La solubilité de la DH24Ac est très faible dans l'eau. La force ionique est maintenue pratiquement constante par addition de Na_2SO_4, dont la concentration permanente est 10 fois supérieure à celle du corps organique : M/5.



B. COMPLEXES ET CHELALES CUIVRIQUES

L'addition de DH24Ac à une solution de $CuSO_4$ faiblement acide, cause le virage du bleu au vert.

Si l'on neutralise lentement cette solution mixte, des cristaux apparaissent, qui se dissolvent en milieu basique. L'étude spectrophotométrique des combinaisons organométalliques de la DH24Ac est donc seulement envisageable en milieu acide ou basique. La méthode des variations continues décrite par Job [10] dans le cas d'un seul complexe a été étendue au cas de plusieurs complexes [11, 12]. Le calcul des constantes de dissociation ne peut être fait à partir des seules données spectrophotométriques. Il doit être complété par des mesures électrométriques [13, 14].

Le domaine des pH où les composés organométalliques sont solubles, est restreint aux pH inférieurs à 4,35, ou pH supérieurs à 10,26. Nous nous sommes donc adressés à des méthodes potentiométriques et thermogravimétriques, ainsi qu'à l'analyse élémentaire, pour connaître les formules de tous les complexes et chélates existants.

Nous nous sommes heurtés à un grand nombre de difficultés propres au cas étudié, et qu'il paraît nécessaire de préciser avant l'exposé des méthodes et résultats expérimentaux. On comprendra mieux pourquoi l'étude de ce composé organique n'a pu suivre strictement les méthodes classiques.

a) *Solubilités.*

La solubilité de la DH24Ac dans l'eau est très faible, d'où l'obligation d'employer des solutions extrêmement diluées ce qui est une cause d'erreur.

On a du employer en général comme solvant, l'eau contenant 20 à 25 % d'alcool éthylique.

La solubilité du sulfate de cuivre dans l'alcool à 20 % est de 3,2 g dans 100 g de solvant, elle tombe à 0,25 g pour l'alcool à 40 %.

Les mesures doivent être faites à force ionique constante, l'emploi de NaOH dans les dosages potentiométriques, et de $CuSO_4$ comme pourvoyeur d'ions Cu^{++}, nous ont conduits à utiliser des solutions contenant une assez forte concentration en Na_2SO_4. Ce dernier doit être employé à une concentration en équivalent-gramme au moins 10 fois supérieure à celle de $CuSO_4$. La solubilité de Na_2SO_4 dans l'alcool 25 % est voisine de M/3,5. Les solutions de $CuSO_4$ seront donc voisines de M/50.

b) *Absorption de la lumière.*

La DH24Ac est incolore, mais absorbe fortement dans la région U.V. Entre 2 000 et 3 200 Å les solutions ne peuvent dépasser une concentration molaire de $0,7.10^{-4}$, pour une épaisseur de cuve de 1 cm. Au-dessus de cette concentration la densité optique devient supérieure à 1 et la précision expérimentale est mauvaise. Pour une cuve de 1/10 mm. d'épaisseur, la même absorption est obtenue pour une concentration voisine de 4.10^{-3}. L'absorption propre au corps organique est si forte que l'addition de Cu^{++} ne modifie pas la densité optique. Il est donc impossible de tracer les courbes de Job correspondantes.

Dans la région du spectre visible, l'absorption de Cu^{++} ne peut être employée, car la différence entre les densités optiques des solutions métalliques et orgoanométalliques est trop faible pour les concentrations utilisables.

Dans la région 3 500-4 000 Å la DH24Ac absorbe, la concentration utilisable rentre dans les limites de solubilité mais la variation d'absorption avec la longueur d'onde est considérable, ce qui est une grave cause d'erreur.

c) *Formation des complexes.*

Aux pH inférieurs à 4,35, la solubilité de la DH24Ac est très faible, et les chelates n'ont pas tendance à se former.

Aux pH supérieurs à 4,35, dans les limites de solubilité de la DH24Ac et de $CuSO_4$, les chelates précipitent, il est donc impossible d'employer régulièrement les méthodes spectrophotométriques.

Aux pH supérieurs à 10,2, les chelates sont solubles mais les solutions ne sont plus stables.

d) *Electrométrie.*

Dans les conditions où les mesures spectrophotométriques sont possibles, l'électrométrie est nécessaire pour la détermination des concentrations de Cu^{++} libre.

La méthode n'est pas applicable, car pour les concentrations employées, définies par les solubilités de $CuSO_4$, de la DH24Ac, et de Na_2SO_4, les différences de forces électromotrices sont beaucoup trop faibles.

e) *Vitesse des réactions.*

L'utilisation de la potentiométrie, nécessaire à l'emploi de la méthode de Bjerrum, est rendue fort délicate par la lenteur des réactions. On montrera que certaines ont lieu à l'état solide.

A. — Spectrophotométrie.

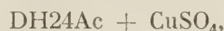
1. — *Choix des longueurs d'onde.*

DH24Ac absorbe dans la région U.V. entre 2 000 et 4 000 Å. Pour une cuve de quartz de 1 cm d'épaisseur la densité optique reste inférieure à 1 si la concentration ne dépasse pas M/15 000 (fig. 2).

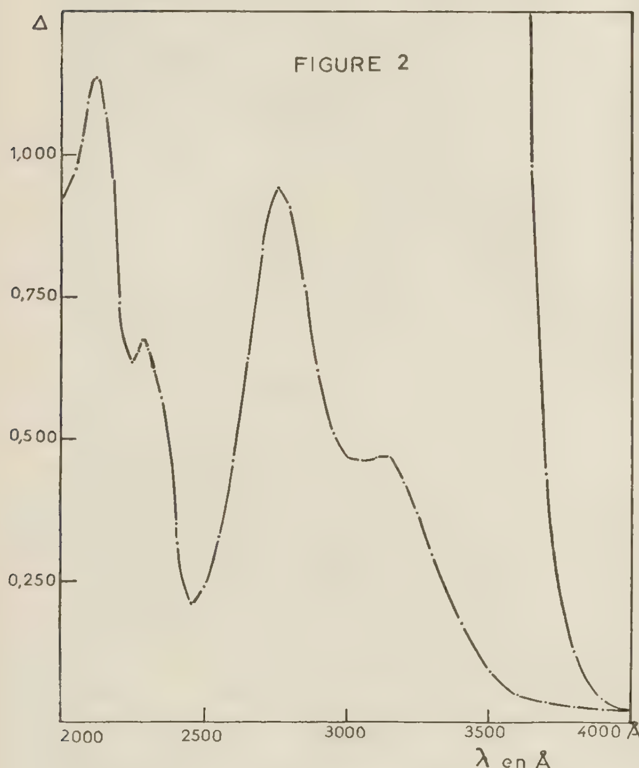
$CuSO_4$ absorbe dans la région 8 000-8 500 Å. La

densité optique est voisine de 0,350 pour les solutions M/40.

Le spectre d'absorption des mélanges



$$DH24Ac + CuSO_4,$$



apparaît dans les mêmes régions; l'étude spectrophotométrique devra donc y être faite.

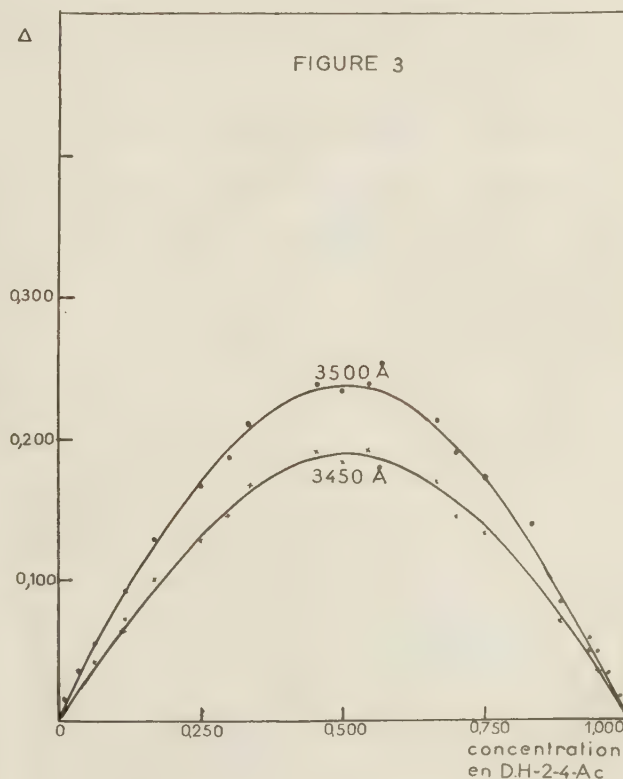
2. — *Concentrations et* pH.

Entre 2 000 et 3 200 A la concentration optima en DH24Ac (densité optique voisine de 1) est M/15 000. La méthode de Job emploie deux solutions de concentrations identiques. On y mélange x cm³ de solution cuivrique(C_0 = M/15 000) à $(1 - x)$cm³ de solution de DH24Ac de même concentration molaire initiale. Toutes deux sont préparées dans une solution hydroalcoolique de Na_2SO_4 de concentration très supérieure (C'_0 = M/600). Dans ces conditions la solution reste homogène jusqu'à pH = 7,50. La différence des densités optiques obtenues entre la solution de référence, et celle contenant le complexe, est très faible, rarement supérieure à 0,050. Les résultats sont incohérents.

Entre 3 200 et 3 500 Å la densité optique des solutions de DH24Ac est voisine de 1 pour les solutions M/1 000. Le pH ne doit pas dépasser 5,9-6,0 pour éviter le trouble. La concentration en Na_2SO_4 est C'_0 = 2,5 M/100. L'eau contient encore 20 % d'alcool.

Entre 3 500 et 4 000 A l'absorption de la DH24Ac varie très rapidement. On a choisi C_0 = M/90 valeur acceptable dans toute la région de longueurs d'onde. La solution contiendra 25 % d'alcool. A partir de pH 4,80, la précipitation apparaît. La concentration en Na_2SO_4 est $C'_0 = \frac{1,176\ M}{10}$.

Entre 8 000 et 8 500 A, les concentrations convenables sont de l'ordre de M/30 dans l'alcool 25 %. Le pH doit être choisi très voisin de 4,0 (au-dessus il y a précipitation). La différence des densités optiques obtenue entre la référence et la solution contenant le complexe est pratiquement négligeable.



3. — *Résultats.*

Toutes les solutions sont préparées à force ionique et volumes constants.

Région 3 200-3 500 A.

On emploie une méthode différentielle. Les deux cuves contiennent la même quantité de DH24Ac, l'une d'elle contient du cuivre. On utilise un spec-

trophotomètre UNICAM. On trace la courbe :

$$y = \Delta - \Delta_{DH24Ac} - \Delta_{Cu^{++}} = f(x) \qquad 0 < x < 1$$

$\Delta_{Cu^{++}}$ est négligeable.

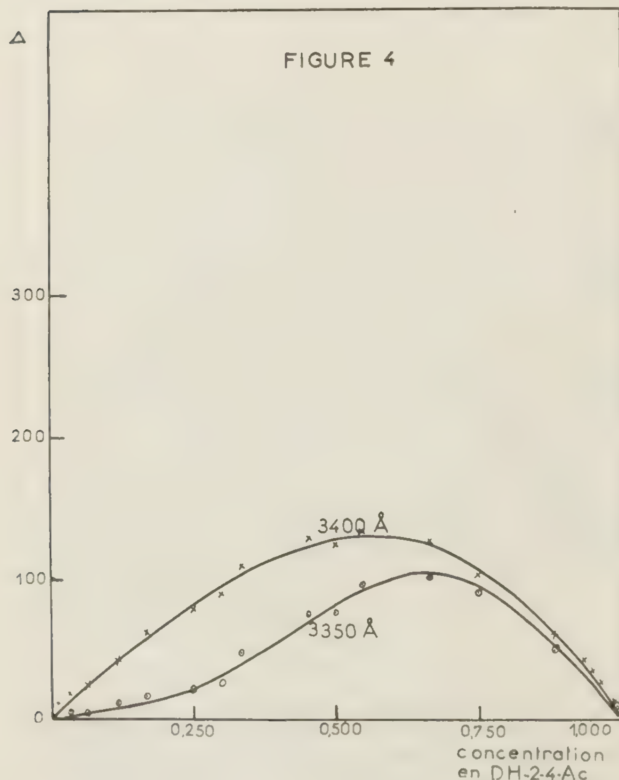
Dans le cas d'un seul complexe le maximum de cette courbe donne le nombre de molécules organiques liées à un atome de cuivre. Lorsque plusieurs complexes peuvent coexister, le maximum se déplace suivant les longueurs d'onde auxquelles sont tracées les courbes précédentes.

C_0 = concentration de DH24Ac ou de Cu^{++} = M/1000
C'_0 = — de Na_2SO_4 = 2,5 M/100
Alcool 20 %
pH = 5,80

Les courbes de JOB tracées pour 3 450 et 3 500 A présentent un maximum pour $x = 0{,}5$. Il semble que l'on puisse admettre une formule du type :

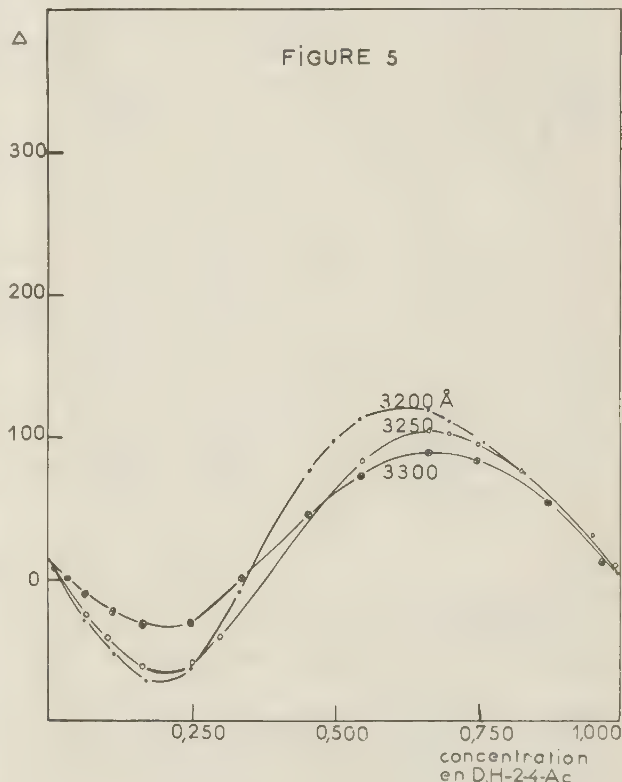
CuR (abstraction faite des charges portées par les complexes) (fig. 3).

En dessous de 3 400 A et pour les courbes 3 350 et 3 400 A, le maximum se déplace vers 0,666 (fig. 4)



D'autre part la pente de la courbe présente en dessous de $x = 0{,}5$ une variation brusque vers $x = 0{,}250$.

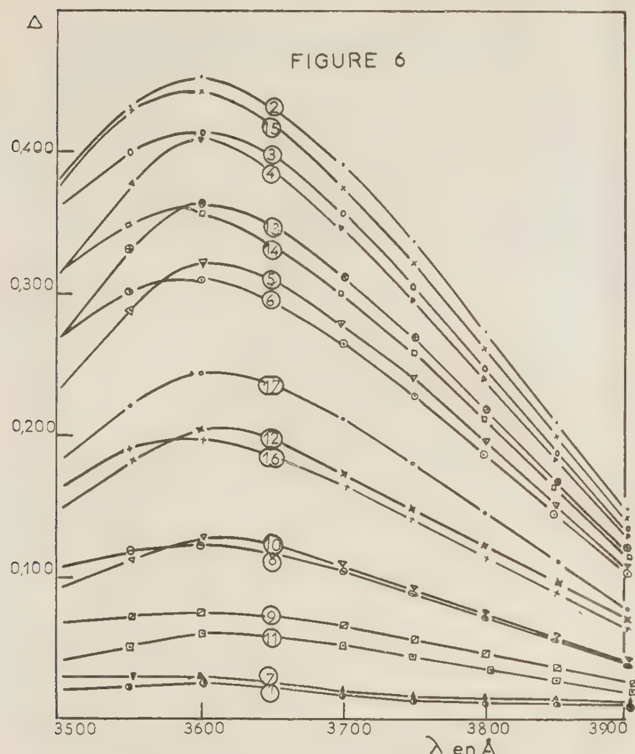
En dessous de 3 350 et jusqu'à 3 200 A, les courbes sont anormales, elles présentent à la fois un maximum et un minimum; ce dernier indique que l'on trouve des valeurs négatives. Il est donc impossible d'attacher une signification à l'abcisse du maximum (fig. 5).



— Région 3500-4000 Å.
C_0 = M/90
C'_0 = 1,176 M/10
Alcool 25 %
pH 4,35

La densité optique du cuivre aux concentrations employées est encore négligeable. Les courbes $\Delta = f(\lambda)$ n'ont pu être tracées à plusieurs pH puisque à pH > 4,35, le chelate précipite, et que vers pH 4,0 la DH24Ac précipite à son tour.

La figure 6 donne les courbes $\Delta = f(\lambda)$ à pH 4,35. Elles présentent un maximum de 3 600 A. On a pu tracer les courbes de JOB tous les 50 A. Toutes présentent un maximum pour $x = 0{,}5$. On conclut à la présence d'un complexe de la forme : CuR (sans tenir compte des charges électriques) (fig. 7).

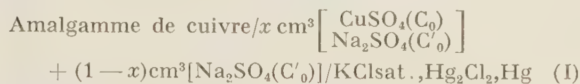




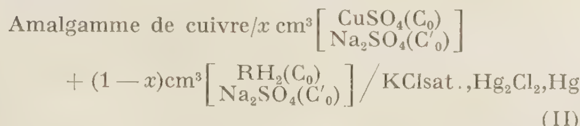
B. — Électrométrie.

La spectrophotométrie conduit, dans des conditions bien particulières, à admettre l'existence d'un complexe de forme CuR. L'électrométrie permettrait grâce à la détermination d'une concentration des ions Cu^{++}, de connaître la stabilité de ce complexe.

On mesure la différence de f.e.m. entre deux chaînes :



$$\text{Amalgamme de cuivre}/x\ \text{cm}^3\left[\begin{matrix}CuSO_4(C_0)\\ Na_2SO_4(C'_0)\end{matrix}\right] + (1-x)\text{cm}^3[Na_2SO_4(C'_0)]/\text{KClsat.},Hg_2Cl_2,Hg \quad \text{(I)}$$



$$\text{Amalgamme de cuivre}/x\ \text{cm}^3\left[\begin{matrix}CuSO_4(C_0)\\ Na_2SO_4(C'_0)\end{matrix}\right] + (1-x)\text{cm}^3\left[\begin{matrix}RH_2(C_0)\\ Na_2SO_4(C'_0)\end{matrix}\right]\Big/\text{KClsat.},Hg_2Cl_2,Hg \quad \text{(II)}$$

$$E_I = E_C - (E_0 + 2{,}302\,\frac{RT}{2F}\log C_0 . x . f_{Cu^{++}}) \quad (7)$$

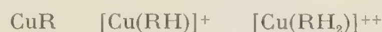
$$E_{II} = E_C - (E_0 + 2{,}302\,\frac{RT}{2F}\log (Cu^{++}) . f_{Cu^{++}}) \quad (8)$$

Pour que E_0 soit identique dans I et dans II, il faut que l'électrode à amalgamme de cuivre soit identique à elle-même dans les deux mesures.

E_C est le potentiel de l'électrode à calomel saturé.

$$\frac{E_I - E_{II}}{2{,}302\,\frac{RT}{2F}} = \log\frac{(Cu^{++})}{C_0 x} \quad (9)$$

Cette équation permet de déterminer la concentration en ions Cu^{++} libres. Une telle méthode ne permet pas de différencier les constantes des complexes d'un même type (par exemple CuR) :



$$CuR \qquad [Cu(RH)]^+ \qquad [Cu(RH_2)]^{++}$$

En spectrophotométrie il est également nécessaire de faire l'hypothèse que ces trois complexes absorbent dans la même région de longueurs d'onde, tandis que l'absorption de Cu^{++} y est nulle. On trouverait donc dans ces conditions une *constante globale*. (La même remarque peut être faite pour les complexes de type CuR_2.)

$$\frac{(Cu^{++})(R^{=}_{\text{libre}})}{(CuR_{\text{total}})} = k_1 \qquad \frac{(Cu^{++})(R^{=}_{\text{libre}})}{(CuR_{2\ \text{total}})} = k_2 \quad (10)$$

A un pH où on peut prouver que la forme CuR_2, par exemple, n'existe pas :

$$\frac{\Delta CuR}{(CuR_{\text{total}})} = \frac{\Delta_1}{(CuR)_1} \quad (11)$$

On appelle Δ_1 l'absorption connue, pour une concentration $(CuR)_1$, obtenue en ajoutant par exemple un grand excès de cuivre qui n'absorbe pas dans cette région.

L'équation (11) permet de calculer (CuR_{total}) puisque ΔCuR est mesurable, à la contidion que CuR et CuR_2 absorbent dans des régions différentes. Si les deux types de complexes existent simultanément, on peut donc écrire :

$$(Cu^{++}{}_{total}) = (Cu^{++}) + (CuR_{total}) + (CuR_{2\ total}) \quad (12)$$

$$(R^{=}{}_{total}) = (R^{=}{}_{libre}) + (CuR_{total}) + 2(CuR_{2\ total}) \quad (13)$$

Dans le cas plus simple ou 1 seul type de complexe existe, par exemple CuR, le problème est simplifié. En effet l'électrométrie donne $(Cu^{++})_{libre}$ et à partir des concentrations initiales connues on calculera (CuR_{total}) et par conséquent $(R^{=})$.

Expérimentalement la méthode électrométrique a été employée dans plusieurs conditions de concentrations :

1/— DH24Ac M/50
$CuSO_4$ M/50
Na_2SO_4 M/5
pH = 4,35

toutes les solutions sont préparées dans l'alcool 20 %

$$E_I - E_{II} < 0,1\ mV. \quad \text{(signe incohérent)}$$

A pH > 4,35 il y a précipitation du chelate.
A pH < 4,35 il y a précipitation de la DH24Ac.

Pour avoir une plus grande marge de pH, on a tenté de diminuer les concentrations :

2/— DH24Ac M/100
$CuSO_4$ M/100
Na_2SO_4 1,155M/10
pH 4,85 Alcool 20 %

$E_I - E_{II}$ = valeurs acceptables (2 mV.), mais instables et signes incohérents.

La méthode électrométrique n'a donc pas pu servir à déterminer les constantes, même globales.

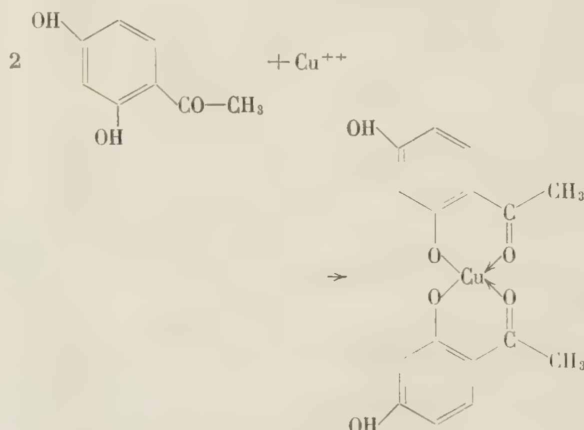
Signalons également ici l'emploi fréquent de la méthode conductimétrique, pour la recherche des complexes. Elle a été mise en œuvre, mais les courbes de dosage de DH24Ac par $CuSO_4$ sont illisibles; seul le dosage de DH24Ac par NaOH montre deux cassures, dont une très peu nette.

C. — Potentiométrie.

Cette méthode peut être utilisée pour les complexes solubles ou insolubles.

Lorsqu'on mélange deux solutions de $CuSO_4$ et de DH24Ac, toutes deux à une concentration M/20, la solution reste claire; la précipitation apparaît immédiatement si l'on cherche à relever le pH.

Partant de l'hypothèse initiale la plus simple, c'est-à-dire l'éventualité de la formation d'un chelate entre un atome de Cu et deux molécules de DH24Ac engagées par leurs groupements CO et OH (en position 2), on a préparé des solutions mixtes, telles qu'un atome de Cu corresponde à deux molécules de DH24Ac :



Cette équation chimique est peut être valable en dessous de pH = 6. Au delà, les OH en position 4, peuvent libérer des protons.

Le dosage potentiométrique de la solution précédente par NaOH, conduit à un certain nombre d'observations :

1) Le chélate formé précipite immédiatement, lorsqu'on ajoute des traces de soude.

2) Sur la figure 8, la quantité de soude nécessaire à la précipitation ne correspond pas à :



$$2RH_2 + Cu^{++} + 2OH^- \rightarrow Cu(RH)_2 + 2H_2O$$

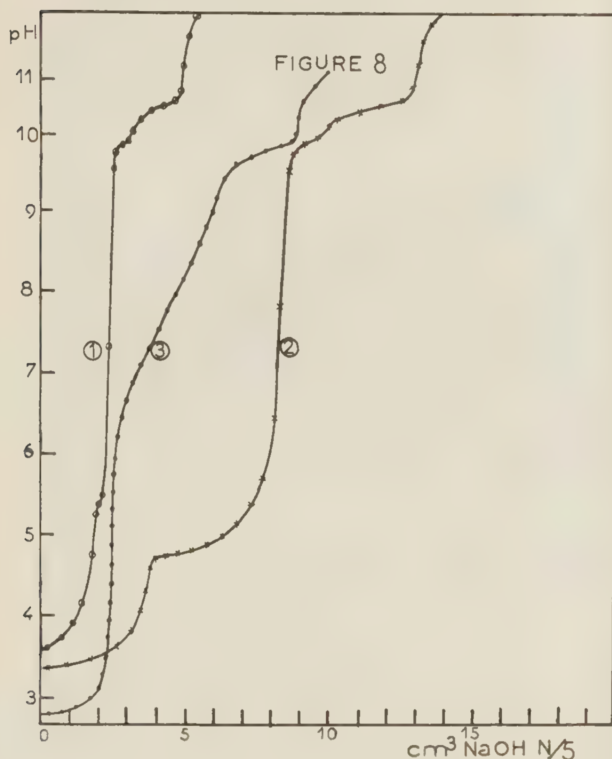
3) Une partie des ions Cu^{++} reste libre. L'hydroxyde de cuivre précipite à pH = 5,25 pour les solutions M/500 et à pH = 4,35 pour les solutions M/20.

4) Il n'y a plus de DH24Ac libre. Le dosage de ce corps par la soude ayant lieu suivant les concentrations à 6,5 < pH < 7.

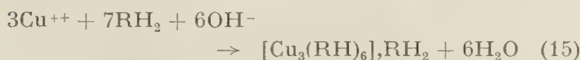
5) Les courbes ne sont reproductibles qu'à la *condition formelle* de laisser s'écouler plusieurs heures entre chaque addition de 0,1 cm³ de soude N/5.

6) L'inflexion de la courbe I (fig. 8) vers pH = 5,25 est bien due au Cu. On le vérifie facilement en ajoutant des quantités progressivement croissantes d'ions Cu^{++} à la solution, et en comparant avec une solution de référence qui contiendrait le même nombre d'ions Cu^{++} à la même concentration (courbe 2, fig. 8).

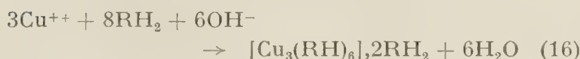
7) Si à l'inverse on ajoute un excès de DH24Ac, on voit apparaître l'inflexion due à sa neutralisation (courbe 3, fig. 8).



8) La courbe obtenue avec un Cu^{++} pour $2\,RH_2$ permet, aux erreurs d'expérience près, de proposer deux équations :



$$3Cu^{++} + 7RH_2 + 6OH^- \rightarrow [Cu_3(RH)_6],RH_2 + 6H_2O \quad (15)$$



$$3Cu^{++} + 8RH_2 + 6OH^- \rightarrow [Cu_3(RH)_6],2RH_2 + 6H_2O \quad (16)$$

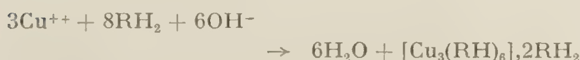
On a été ainsi conduit à préparer deux solutions :

— l'une contenant $8RH_2$ pour $3Cu^{++}$;
— l'autre contenant $7\,RH_2$ pour $3\,Cu^{++}$.

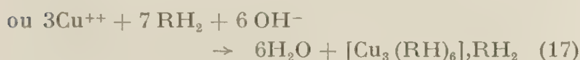
Solution $8RH_2 + 3Cu^{++}$ (fig. 9, courbe 1).

La courbe potentiométrique peut être interprétée de la façon suivante :

(a, b) correspond à la quantité totale de Cu^{++},

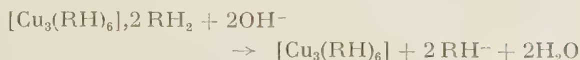


$$3Cu^{++} + 8RH_2 + 6OH^- \rightarrow 6H_2O + [Cu_3(RH)_6],2RH_2$$

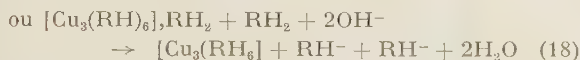


$$\text{ou } 3Cu^{++} + 7\,RH_2 + 6\,OH^- \rightarrow 6H_2O + [Cu_3\,(RH)_6],RH_2 \quad (17)$$

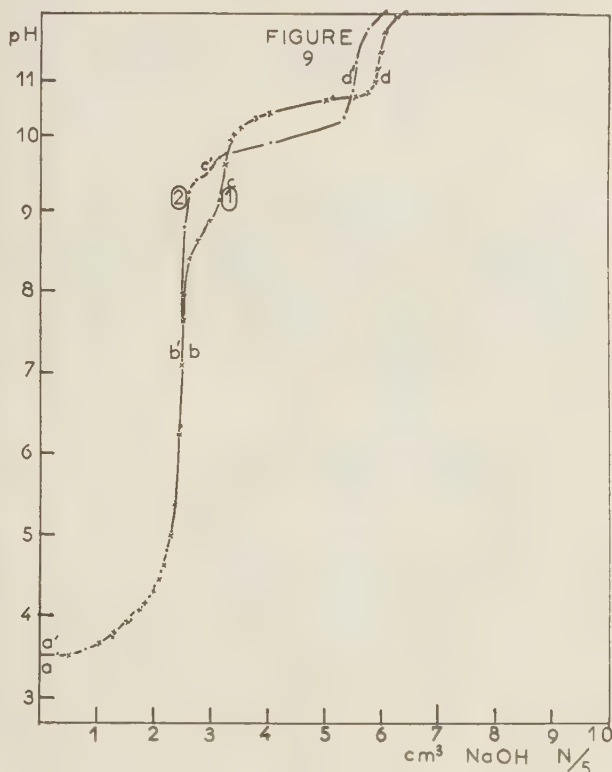
(b, c)



$$[Cu_3(RH)_6],2\,RH_2 + 2OH^- \rightarrow [Cu_3(RH)_6] + 2\,RH^- + 2H_2O$$



$$\text{ou } [Cu_3(RH)_6],RH_2 + RH_2 + 2OH^- \rightarrow [Cu_3(RH_6] + RH^- + RH^- + 2H_2O \quad (18)$$



(c, d) correspond à la dissolution



$$[Cu_3(RH)_6] + 6\,OH^- \rightarrow [Cu_3(R)_6]^{6-} + 6H_2O \quad (19)$$

Entre c et d aurait lieu la neutralisation des groupements OH situés en position 4.

La courbe potentiométrique serait donc la même, que l'on propose l'une ou l'autre des formules :



$$[Cu_3(RH)_6],RH_2$$



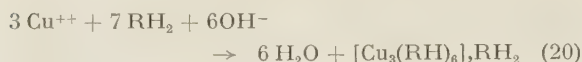
$$\text{ou } [Cu_3(RH)_6],2\,RH_2$$

Seule la potentiométrie effectuée avec le mélange $7RH_2$ pour $3Cu^{++}$ peut indiquer la forme réelle du complexe.

Solution $7RH_2 + 3Cu^{++}$ (fig. 9, courbe 2).

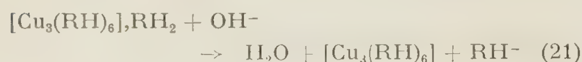
Si l'on adopte la formule $[Cu_3(RH)_6]$, RH_2 la courbe peut être interprétée de la façon suivante :

(a', b') correspond à la quantité totale de Cu^{++}



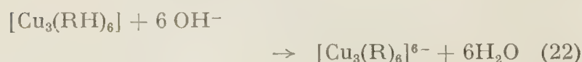
$$3\,Cu^{++} + 7\,RH_2 + 6OH^- \rightarrow 6\,H_2O + [Cu_3(RH)_6],RH_2 \quad (20)$$

(b', c') dosage de H^+ en position 4 de RH_2



$$[Cu_3(RH)_6],RH_2 + OH^- \rightarrow H_2O + [Cu_3(RH)_6] + RH^- \quad (21)$$

(c', d') neutralisation des 6 H^+ de RH en position 4



$$[Cu_3(RH)_6] + 6\,OH^- \rightarrow [Cu_3(R)_6]^{6-} + 6H_2O \quad (22)$$

Ainsi après la dissolution, c'est-à-dire vers pH = 10,5 tous les H^+ phénoliques en position 4, des 7 RH_2 initiaux sont neutralisés. D'autre part les $6H^+$ de RH_2 (en position 2) ont servi à former le chelate. Il reste donc un ion RH^- libre, dont le dernier H^+ correspond à un OH situé en position 2, et dont le pK $\simeq$ 13.

Analyse élémentaire.

Les précipités obtenus à pH = 4,85 et 9,5 ont été soumis à l'analyse élémentaire :

Analyse du cuivre.

pH	Val. exp.	Val. calc : R_7	Val. calc : R_8
		$[Cu_3(RH)_6],RH_2$	$[Cu_3(RH)_6],2RH_2$
= 4,85	0,151	0,152	0,136
		$[Cu_3(RH)_6]$	$[Cu_3(RH)_6]$
= 9,50	0,165	0,174	0,174

L'analyse spectrographique a montré que les précipités obtenus à pH = 9,5 ne contenaient pas de Na ; ceci indique que le ou les RH_2 liés à la véritable molécule complexe, l'ont quittée à ce pH.

Analyse carbone-hydrogène.

Val. Exp. C	Val. Exp. H	Val. Calc. : R_7 C	Val. Calc. : R_7 H	Val. Calc. : R_8 C	Val. Calc. : R_8 H
53,7 %	4,13 %	53,8 %	4,00 %	54,82 %	4,14 %

Les résultats de l'analyse élémentaire cuivre, carbone, hydrogène, sont en faveur de la formule $[Cu_3(RH)_6]$, RH_2.

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur les précipités obtenus à pH = 4,85 a permis de calculer le rapport entre le poids de CuO recueilli après calcination à 1 000 °C et le poids initial. Après douze déterminations expérimentales concordantes, on peut affirmer que l'analyse thermogravimétrique confirme la formule $[Cu_3(RH)_6]$, RH_2.

Rapport CuO/poids de précipité :

Val. expérimentale	0,191
Val. calc. : $[Cu_3(RH)_6],RH_2$	0,191
Val. calc. : $[Cu_3(RH)_6],2RH_2$	0,170

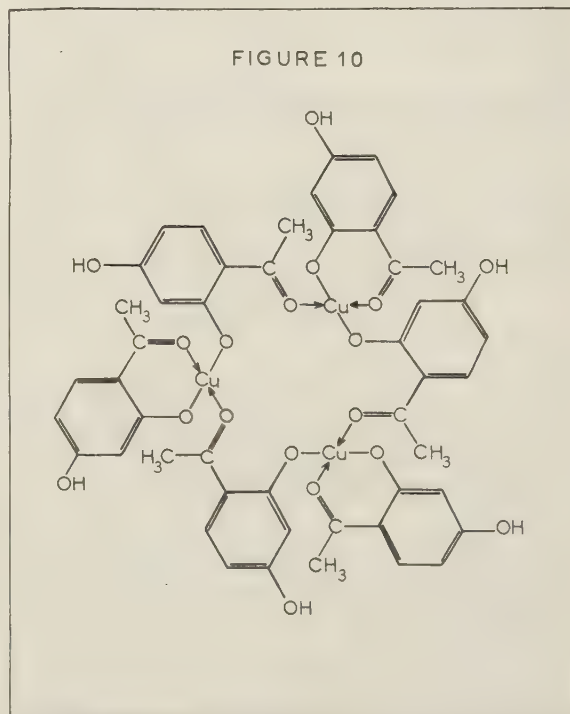
Cette formule qui comprend 7 radicaux organiques pour 3 atomes de cuivre a été confirmée par d'autres mesures potentiométriques faites dans différentes conditions de concentration.

Formule développée.

La formule $[Cu_3(RH)_6]$, RH_2, ne semble pas correspondre à $[Cu(RH)_2]_3$, RH_2. Il serait en effet difficile d'expliquer la présence de la molécule RH_2 retenue entre 3 molécules libres de $[Cu(RH)_2]$

Rappelons que des déterminations spectrographiques dans la région infrarouge ([1]), ont montré qu'une molécule dimère du dihydroxy-2,4 benzaldéhyde pouvait se former grâce à l'apparition d'une liaison hydrogène entre le groupement carbonyle d'une première molécule, et le groupement phénolique d'une seconde.

Si l'on admet une symétrie ternaire entre 3 molécules $[Cu(RH)_2]$ il est alors possible d'expliquer l'attraction entre 6 molécules organiques et 3 atomes de cuivre (fig. 10).



Le Cu^{++} est bivalent. Pour former un chelate, deux groupements CO doivent échanger quatre

électrons avec deux OH, pour former deux liaisons de type « hydrogène ». Il n'est pas nécessaire que ces échanges se fassent dans la même molécule.

L'atome du cuivre pourrait être retenu dans le chelate par :

— un CO et un OH d'une molécule I.

— un CO d'une molécule II, et un OH en position 2 d'une molécule III.

On voit ainsi que 3 molécules différentes sont reliées par un seul atome de cuivre, mais comme toutes les molécules se referment deux à deux sur un seul atome Cu, on aboutit ainsi la formule générale $[Cu_3(RH)_6]$.

Une telle molécule devrait être plane puisque le cuivre est tétracoordinant. On peut cependant imaginer que chacune des 3 molécules dont les deux groupements CO et OH sont refermés sur le même atome de cuivre, se relèvent à 90° par rapport au plan initial. Le plan $\left[\begin{array}{ccc} =O & & O- \\ & \searrow Cu \swarrow & \\ -O & & O= \end{array}\right]$ *y* est conservé.

Ainsi se forme une cage dans laquelle peut s'insérer la molécule libre RH_2. (La démonstration peut être faite à l'aide d'un modèle spatial.) Elle y est maintenue par l'attraction entre son groupement CO libre et les trois OH (en position 4), des trois molécules relevées. Ce qui expliquerait que pK_{A1} ne soient pas le même dans le chélate, et dans les molécules libre.

BIBLIOGRAPHIE

Paraîtra avec le prochain mémoire.

N° 28. — COMPOSÉS MÉTALLIQUES DE LA DIHYDROXY-2-4 ACÉTOPHENONE

II. — Constantes de stabilité des complexes cuivriques solubles.

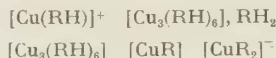
par Jean-Charles PARIAUD

[*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Laboratoire de Chimie-Physique.*]

(Manuscrit reçu le 13.2.58.*)*

SOMMAIRE

La dihydroxy-2, 4-acétophénone donne un certain nombre de composés organo-métalliques. L'étude expérimentale permet d'attribuer à cinq composés les formules suivantes :



$[Cu(RH)]^+$ $[Cu_3(RH)_6], RH_2$

$[Cu_3(RH)_6]$ $[CuR]$ $[CuR_2]^=$

nommés dans l'ordre d'apparition.

La méthode de calcul proposée par Bjerrum pour la détermination des constantes de stabilité des composés organo-métalliques, a été transformée, pour la rendre applicable dans ce cas inhabituel. On a pu déterminer le pK des cinq complexes cités, et montrer que le complexe $[Cu_3(RH)_6], RH_2$ était le plus stable.

On doit remarquer également qu'il n'existe pas de domaine de pH où les complexes coexistent.

Calcul des constantes de stabilité.

La spectrophotométrie a révélé l'existence entre le cuivre et la dihydroxy-2,4 acétophénone, d'un ou de plusieurs complexes du type CuR, dans un domaine de pH et de concentration bien déterminé et très restreint. La potentiométrie a montré qu'un complexe du type $[Cu_3(RH)_6]$, RH_2 précipitait dès pH = 4,35, perdait au cours de la neutralisation une molécule RH_2, pour prendre finalement la forme $[Cu_3(R)_6]^{6-}$ à pH plus élevé.

Les méthodes générales exposées dans le précédent article ne nous ont pas permis d'établir :

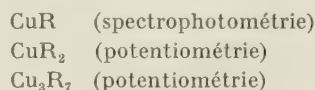
— si d'autres complexes existaient dans des conditions expérimentales différentes,

— quelle était la formule exacte des complexes dont le type a été révélé en spectrophotométrie ou en potentiométrie,

— la constante de stabilité de tous les complexes dont l'existence peut être admise.

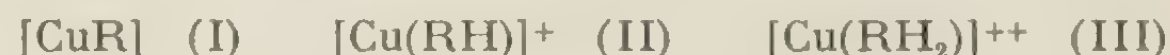
La méthode employée par Bjerrum [9] pour le calcul des constantes de stabilité des complexes, repose essentiellement sur la détermination d'une « fonction de formation » représentée par un nombre moyen de groupements organiques complexants, liés à un atome métallique.

Les résultats expérimentaux précédemment acquis montrent qu'il faut envisager l'existence d'au mois trois formes pour les complexes :



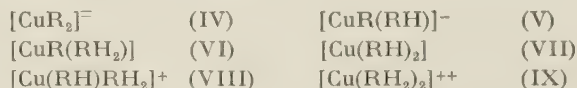
CuR (spectrophotométrie)
CuR_2 (potentiométrie)
Cu_3R_7 (potentiométrie)

1) Les complexes du type CuR, $\left(\frac{(Cu)}{(R)} = 1\right)$, peuvent être de trois formes :



$[CuR]$ (I) $[Cu(RH)]^+$ (II) $[Cu(RH_2)]^{++}$ (III)

2) Les complexes du type CuR_2, $\left[\frac{(Cu)}{(R)} = \frac{1}{2}\right]$, peuvent être de six formes :



$[CuR_2]^=$	(IV)	$[CuR(RH)]^-$	(V)
$[CuR(RH_2)]$	(VI)	$[Cu(RH)_2]$	(VII)
$[Cu(RH)RH_2]^+$	(VIII)	$[Cu(RH_2)_2]^{++}$	(IX)

3) Pour les complexes du type Cu_3R_7, $\left(\frac{(Cu)}{(R)} = \frac{3}{7}\right)$, on retiendra seulement :



$[Cu_3(RH)_6], RH_2$ (X)

Ces dix complexes peuvent théoriquement cœxister. S'il faut une équation pour déterminer une constante, on arriverait à un système de dix équations, à dix inconnues, à résoudre successivement. Les erreurs

prendraient une importance considérable. Il devient nécessaire de faire quelques hypothèses plausibles sur l'existence ou la disparition d'une partie d'entre eux dans certaines limites de pH. Les dosages potentiométriques de la DH24Ac et des mélanges DH24Ac et $CuSO_4$, par la soude, permettent d'avancer quelques hypothèses :

a) *En dessous de* pH = 3,88.

Aucun complexe ne se forme.

b) *Intervalle* $3{,}88 < pH < 5{,}87$.

Le complexe [CuR] ne devrait pas exister car on a montré que le pK correspondant au groupement phénolique (en position 4) était voisin de 7.

Ainsi devraient disparaitre les complexes de la forme :



$$[CuR_2]^{=} \quad [CuR(RH)]^{-} \quad [CuR(RH_2)]$$

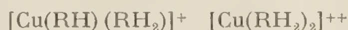
On peut montrer, par un calcul analogue à celui de $\bar{n}_R$ (équation 3) que le complexe $[Cu(RH_2)]^{++}$ ne peut exister qu'à la condition que $\bar{n}_R > 2$:

$$\bar{n} = \left(1 - \frac{2}{\bar{n}_R}\right) \cdot \frac{(R^{-})(H^{+})^2}{K_{A1}K_{A2}K + (R^{=})(H^{+})^2}$$

d'où

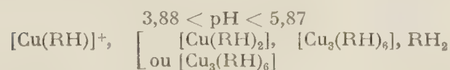
$$\bar{n} > 0 \qquad (R^{=})(H^{+})^2 > 0$$
$$K > 0 \qquad K_{A1}K_{A2}K > 0$$
$$\left(1 - \frac{2}{\bar{n}_R}\right) > 0 \qquad \bar{n}_R > 2$$

Or $\bar{n}_R$ représente le nombre d'ions H^+ qui peuvent se lier au radical $R^{=}$. La condition $\bar{n}_R > 2$ est irréalisable. Il paraît donc logique, si l'on supprime ce véritable complexe, de supprimer également ceux de la même forme, qui présentent d'autre part une dimension ionique analogue.



$$[Cu(RH)(RH_2)]^{+} \quad [Cu(RH_2)_2]^{++}$$

On entreprendra donc le calcul pour 3 complexes :

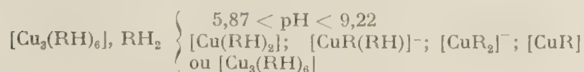


$3{,}88 < pH < 5{,}87$

$[Cu(RH)]^{+}$, $[Cu(RH)_2]$, $[Cu_3(RH)_6]$, RH_2 ou $[Cu_3(RH)_6]$

c) *Intervalle* $5{,}87 < pH < 9{,}22$.

Le calcul montrera que le domaine d'existence de $[Cu(RH)]^{+}$ se limite à pH = 4,0. Comme dans le domaine précédent $\bar{n}_R$ ne peut pas être supérieur à 2, ce qui supprime les complexes comprenant (RH_2). On conservera donc dans le calcul :

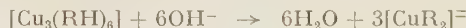


$5{,}87 < pH < 9{,}22$

$[Cu_3(RH)_6]$, RH_2 ; $[Cu(RH)_2]$; $[CuR(RH)]^{-}$; $[CuR_2]^{=}$; $[CuR]$ ou $[Cu_3(RH)_6]$

d) *Intervalle* $9{,}22 < pH < 10{,}26$.

Dans le domaine précédent le calcul montrera que le complexe $[Cu_3(RH)_6]$, RH_2 n'existe plus à pH = 9,22, et que le complexe $[CuR(RH)]^{-}$ n'existe pas. Si ce dernier réapparaissait dans le nouveau domaine de pH sa destruction correspondrait au dosage de un H^+ pour un Cu^{++}; la courbe potentiométrique indique deux H^+ pour un Cu^{++}. Cette dernière observation conduit à l'hypothèse :



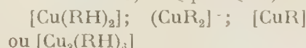
$$[Cu_3(RH)_6] + 6OH^{-} \rightarrow 6H_2O + 3[CuR_2]^{=}$$

ou



$$3[Cu(RH)_2] + 6OH^{-} \rightarrow 6H_2O + 3[CuR_2]^{=}$$

On conservera donc dans cette région les deux complexes ci-dessus. L'existence de l'ion $[CuR_2]^{=}$ indique que l'ion négatif $R^{=}$ apparaît. Il est donc nécessaire d'introduire également dans le calcul, le complexe [CuR] qui contient également l'ion $R^{=}$.

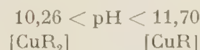


$9{,}22 < pH < 10{,}26$

$[Cu(RH)_2]$; $(CuR_2]^{=}$; $[CuR]$ ou $[Cu_3(RH)_6]$

e) *Au delà de* pH = 10,26.

Tous les H^+ correspondants à la quantité de RH_2 introduite au départ sont dosés. Seuls les complexes ne comprenant plus de H^+ doivent exister :



$10{,}26 < pH < 11{,}70$

$[CuR_2]$ $[CuR]$

Partie expérimentale.

Le dosage potentiométrique a été effectué en milieu hydroalcoolique à 20 % d'alcool. La solution doit comprendre un excès de corps organique pour laisser au métal la possibilité d'être entièrement complexé. On a préparé une solution contenant 9 molécules de DH24Ac pour 3 ions Cu^{++}. La DH24Ac est M/50 et le Cu^{++} M/150. La force ionique est constante : Na_2SO_4 M/5. La solution de NaOH employée est N/3 pour que les corrections de volumes soient faibles. Les essais sont faits en thermostat à 25,0 °C.

La vitesse des réactions étant très lente, il faut plusieurs heures pour que la f.e.m. de l'élément de pile constitué par l'électrode de verre plongeant dans la solution se stabilise. Les solutions ont donc été préparées par avance et agitées en thermostat pendant une journée. Au-dessus de pH = 9, les solutions ne sont plus stables, mais les réactions sont beaucoup plus rapides.

Une électrode de verre de type classique a été employée jusqu'à pH = 10; entre pH 10 et 13 elle

TABLEAU II

pH	n_{cm^3}	C_A corrigé	C_{Me} corrigé	(Na^+)	C_S	$\bar{n}_R$	$\bar{n}$	(R^-)
—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,88	0,10	0,0199	0,00663	0,00166	0,0380	1,9998	0,135	6,902. 10^{-15}
3,88	0,15	0,01985	0,00661	0,00248	0,0379	1,9998	0,136	6,884. —
3,88	0,20	0,0198	0,00660	0,00330	0,0362	1,9998	0,261	6,568. —
3,91	0,27	0,01973	0,00658	0,00444	0,0349	1,9998	0,346	7,283. —
3,97	0,30	0,0197	0,00656	0,00493	0,0344	1,9997	0,384	9,440. —
4,00	0,38	0,01963	0,00654	0,00621	0,0329	1,9997	0,483	1,039. 10^{-14}
4,05	0,40	0,0196	0,00653	0,00653	0,0326	1,9997	0,505	1,293. —
4,21	0,50	0,0195	0,00650	0,00813	0,0308	1,9996	0,631	2,556. —
4,45	0,60	0,0194	0,00647	0,00971	0,0291	1,9992	0,753	7,280 —
4,66	0,70	0,0193	0,00644	0,0113	0,0273	1,9990	0,877	1,798. 10^{-13}
4,81	0,71	0,01931	0,00644	0,0143	0,0272	1,998	0,887	3,570. —
5,00	0,74	0,01929	0,00643	0,01189	0,0267	1,9975	0,922	8,406. —
5,20	0,76	0,01927	0,00642	0,01220	0,0263	1,996	0,947	2,081. 10^{-12}
5,47	0,78	0,01925	0,00641	0,01251	0,0260	1,993	0,969	7,117. —
5,87	0,80	0,0192	0,00641	0,0128	0,0256	1,982	0,983	4,397. 10^{-11}
6,60	0,83	0,0192	0,00640	0,0133	0,0251	1,911	0,953	1,196. 10^{-9}
7,00	0,85	0,0192	0,00639	0,0136	0,0248	1,803	0,845	6,970. —
7,04	0,85	0,01918	0,00639	0,0136	0,0248	1,788	0,834	8,281. —
7,12	0,86	0,01917	0,00639	0,0137	0,0246	1,755	0,806	1,161. 10^{-8}
7,20	0,87	0,01917	0,00639	0,0139	0,0244	1,720	0,779	1,618. —
7,26	0,88	0,01916	0,00638	0,0140	0,0243	1,691	0,754	2,073. —
7,31	0,89	0,01915	0,00638	0,0142	0,0241	1,666	0,733	2,534. —
7,37	0,90	0,0191	0,00638	0,0143	0,0239	1,635	0,705	3,217. —
7,42	0,91	0,01913	0,00637	0,0145	0,0237	1,608	0,684	3,918. —
7,48	0,93	0,01911	0,00637	0,0148	0,0234	1,574	0,666	4,914. —
7,54	0,95	0,01909	0,00636	0,0151	0,0231	1,540	0,646	6,137. —
7,61	0,97	0,01907	0,00636	0,0154	0,0227	1,500	0,616	7,937. —
7,70	1,00	0,0190	0,00635	0,0159	0,0221	1,448	0,583	1,084. 10^{-7}
7,77	1,02	0,01903	0,00634	0,0162	0,0219	1,409	0,552	1,390. —
7,82	1,04	0,01901	0,00633	0,0165	0,0215	1,381	0,539	1,637. 10^{-7}
7,94	1,07	0,01898	0,00633	0,0169	0,0210	1,319	0,480	2,433. —
8,06	1,10	0,0189	0,00632	0,0174	0,0204	1,262	0,427	3,521. —
8,54	1,16	0,0189	0,00630	0,0183	0,0195	1,105	0,206	1,407. 10^{-6}
9,00	1,19	0,01888	0,00629	0,01872	0,01905	1,039	0,0874	4,527. 10^{-6}
9,22	1,20	0,01887	0,00629	0,01887	0,0189	1,024	0,0668	7,679. —
9,34	1,23	0,01884	0,00628	0,01931	0,0184	1,018	0,0124	9,967. —
9,46	1,30	0,01878	0,00626	0,02034	0,01725	1,013	0,279	1,244. 10^{-5}
9,50	1,35	0,01873	0,00624	0,02108	0,0164	1,012	0,404	1,299. —
9,52	1,40	0,01869	0,00623	0,02181	0,0156	1,011	0,523	1,296. —
9,54	1,45	0,01865	0,00621	0,02253	0,0148	1,011	0,646	1,289. —
9,56	1,50	0,01860	0,00620	0,02325	0,01399	1,010	0,766	1,276. —
9,58	1,60	0,01852	0,00617	0,02469	0,01239	1,010	1,013	
9,60	1,70	0,0184	0,00614	0,0261	0,0108	1,009	1,261	1,082. —
9,64	1,80	0,01835	0,00611	0,0275	0,00924	1,008	1,501	1,027. —
9,70	1,86	0,01830	0,00610	0,02836	0,00829	1,007	1,651	1,051 . —
9,80	1,92	0,01825	0,00608	0,0292	0,00736	1,005	1,798	1,178. —
9,90	1,96	0,01821	0,00607	0,02975	0,00675	1,003	1,891	1,364. —
10,06	1,99	0,01819	0,00606	0,03016	0,00634	1,000	1,955	1,858. —
10,26	2,00	0,0182	0,00606	0,0303	0,00630	0,997	1,964	2,933. —
10,40	2,01	0,01817	0,00606	0,0304	0,00616	0,995	1,977	3,964. —
10,54	2,02	0,0182	0,00605	0,0306	0,00615	0,992	1,983	5,467. —
10,64	2,03	0,01816	0,00605	0,0307	0,00606	0,990	1,990	6,786. —
10,72	2,04	0,01815	0,00605	0,03085	0,00599	0,987	1,997	8,068 . —
10,80	2,05	0,01810	0,00605	0,0310	0,0058	0,985	2,017	
11,08	2,10	0,0181	0,00603	0,0317	0,0057	0,970	2,023	1,760. 10^{-4}

a été remplacée par une électrode spéciale au lithium.

La figure 11 représente le dosage effectué dans les conditions précédentes :

(*a*, *b*). Précipitation du complexe.

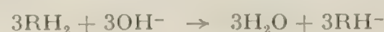
Dosage de la totalité des ions Cu^{++} introduits.

(*b*, *c*). Dosage d'un RH_2 en RH^-, venant de



$[Cu_3(RH)_6], RH_2.$

Dosage de $2RH_2$ ajoutés en excès en $2RH^-$. En tout :



$$3RH_2 + 3OH^- \rightarrow 3H_2O + 3RH^-$$



(*c*, *d*). Dissolution du précipité correspondant au dosage de 6 H^+


$$[Cu_3(RH)_6] + 6\,OH^- \rightarrow 3[CuR_2]^= + 6\,H_2O$$

Calcul des constantes.

C_{Me} = concentration totale en cuivre
C_R = — — en corps organique RH_2
C'_R = — — de RH_2 non complexé
C_S = — — des ions H^+ liés à $R^=$
C'_S = — — des ions H^+ liés à $R^=$ non complexé

« Fonction de formation » :

$$\bar{n} = \frac{C_R - C'_R}{C_{Me}} \qquad (23)$$

α_R = fraction d'ions $R^=$ dans le système acide-base :

$$\alpha_R = \frac{(R^=)}{C'_R} \qquad (24)$$

$\bar{n}_R$ = nombre moyen d'H^+ liés au corps organique libre

$$\bar{n}_R = \frac{C'_S}{C'_R} \qquad (25)$$

Dans tous les cas où le complexe ne contiendra pas de H^+

$$\bar{n}_R = \frac{C_S}{C'_R}$$

puisqu'alors $C_S = C'_S$.

On en déduirait

$$\bar{n} = \frac{C_R - C_S/\bar{n}_R}{C_{Me}} \qquad (26)$$

Si les complexes contiennent de l'H^+, $\bar{n}$ prend alors la valeur $\bar{n}'$

$$\bar{n}' = \frac{C_R - C'_S/\bar{n}_R}{C_{Me}} \qquad (27)$$

On peut déduire des formules (24) et (25) :

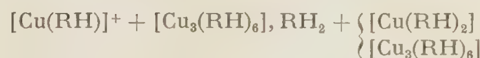
$$(R^=) = \alpha_R C'_R = \alpha_R \cdot \frac{C'_S}{\bar{n}_R}$$

d'où

$$p(R^=) = \log \frac{\bar{n}_R}{\alpha_R} - \log C'_S \qquad (28)$$

Région : $3{,}88 < pH < 5{,}87$

Première hypothèse :


$$[Cu(RH)]^+ + [Cu_3(RH)_6], RH_2 + \begin{cases} [Cu(RH)_2] \\ [Cu_3(RH)_6] \end{cases}$$

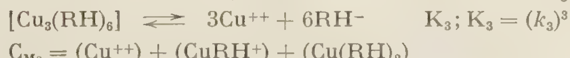
Définitions.

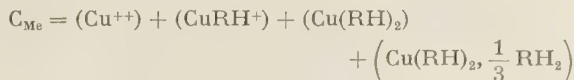

$$[Cu(RH)]^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + RH^- \qquad K_1$$

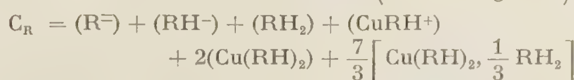

$$[Cu(RH)_2, 1/3RH_2] \rightleftharpoons Cu^{++} + 2RH^- + 1/3RH_2 \qquad k_2$$

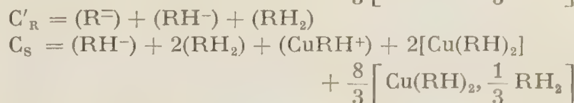

$$[Cu_3(RH)_6], RH_2 \rightleftharpoons 3Cu^{++} + 6RH^- + RH_2 \qquad K_2 ; K_2 = (k_2)^3$$


$$[Cu(RH)_2] \rightleftharpoons Cu^{++} + 2RH^- \qquad k_3$$

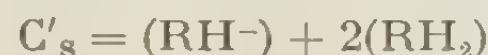

$$[Cu_3(RH)_6] \rightleftharpoons 3Cu^{++} + 6RH^- \qquad K_3 ; K_3 = (k_3)^3$$


$$C_{Me} = (Cu^{++}) + (CuRH^+) + (Cu(RH)_2) + \left(Cu(RH)_2, \frac{1}{3} RH_2\right)$$


$$C_R = (R^=) + (RH^-) + (RH_2) + (CuRH^+) + 2(Cu(RH)_2) + \frac{7}{3}\left[Cu(RH)_2, \frac{1}{3} RH_2\right]$$

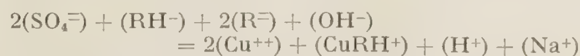

$$C'_R = (R^=) + (RH^-) + (RH_2)$$

$$C_S = (RH^-) + 2(RH_2) + (CuRH^+) + 2[Cu(RH)_2] + \frac{8}{3}\left[Cu(RH)_2, \frac{1}{3} RH_2\right]$$

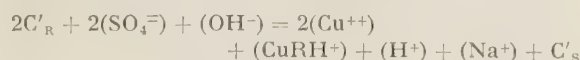

$$C'_S = (RH^-) + 2(RH_2)$$

Il n'est pas possible de calculer C_S par l'équation précédente.

Comme dans le cas de la DH24Ac, on s'adresse à l'équation de neutralité électrique :


$$2(SO_4^=) + (RH^-) + 2(R^=) + (OH^-) = 2(Cu^{++}) + (CuRH^+) + (H^+) + (Na^+)$$

En ajoutant $2(RH_2) + (RH^-)$ aux deux membres


$$2C'_R + 2(SO_4^=) + (OH^-) = 2(Cu^{++}) + (CuRH^+) + (H^+) + (Na^+) + C'_S$$

$$(Cu^{++}) = C_{Me} - (CuRH^+) - (Cu(RH)_2) - \left(Cu(RH)_2, \frac{1}{3} RH_2\right)$$

$$2C'_R + 2(SO_4^{=}) + (OH^-) = 2C_{Me} - (CuRH^+) - 2(Cu(RH)_2) - 2\left(Cu(RH)_2, \frac{1}{3} RH_2\right) + (H^+) + (Na^+) + C'_S$$

$$(SO_4^{=}) = (C_{Me})$$

$$C'_S = 2C'_R + (Cu(RH))^+ + 2(Cu(RH)_2) + 2\left(Cu(RH)_2, \frac{1}{3} RH_2\right) - (H^+) - (Na^+) + (OH)$$

en ajoutant

$$(CuRH^+) + 2(Cu(RH)_2) + \frac{8}{3}\left(Cu(RH)_2, \frac{1}{3} RH_2\right)$$

à chaque membre.

$$C_S = 2C_R - (H^+) - (Na^+) + (OH^-) \qquad (29)$$

On retrouve ainsi l'équation (6) valable pour l'acide seul. *La valeur de C_S sera donc la même quelques soient les hypothèses faites pour les complexes.*

L'équation (27) donne la valeur de $\bar{n}$ lorsque les complexes comprennent de l'H^+.

$$n' = \frac{C_R - \frac{C'_S}{n_R}}{C_{Me}} = \frac{C_R - \frac{C_S - C''_S}{n_R}}{C_{Me}}$$

C''_S = concentration des H^+ liés à $R^=$ complexé.

$C_S = C'_S + C''_S$

$$\bar{n}' = \bar{n} + \frac{\frac{C''_S}{n_R}}{C_{Me}} \qquad (30)$$

ici

$$\bar{n}' = \bar{n} + \frac{(CuRH^+) + 2(Cu(RH)_2) + \frac{8}{3}\left(Cu(RH)_2, \frac{1}{3} RH_2\right)}{\bar{n}_R\, C_{Me}}$$

On introduit la valeur de C_M donnée en fonction de (Cu^{++}) inconnue, et on remplace chaque concentration par une expression tirée des constantes K_1, K_2, K_3. Les (Cu^{++}) disparaissent. On ne laisse figurer que le terme $(R^=)$ en éliminant (RH^-) et (RH_2) grâce aux constantes acides.

$$\bar{n}' = \bar{n} + \frac{(R^=)(H^+)(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{4}{3}} k_2k_3 + 2(R^=)^2(H^+)^2(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{1}{3}} K_1k_2 + \frac{8}{3}(R^=)^{\frac{7}{3}}(H^+)^{\frac{8}{3}} K_1k_3}{\bar{n}_R\left[(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{7}{3}} K_1k_2k_3 + (R^=)(H^+)(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{4}{3}} k_2k_3 + (R^=)^2(H^+)^2(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{1}{3}} K_1k_2 + (R^=)^{\frac{7}{3}}(H^+)^{\frac{8}{3}} K_1k_3\right]}$$

d'autre part par définition :

$$n' = \frac{C_R - C'_R}{C_{Me}} = \frac{(CuRH^+) + 2(Cu(RH)_2) + \frac{7}{3}\left[Cu(RH)_2, \frac{1}{3} RH_2\right]}{C_{Me}}$$

On remplace C_{Me} par sa valeur développée, puis chacun des termes de concentration par leur valeur en fonction des constantes de stabilité et des constantes acides.

$$n' = \frac{(R^=)(H^+)(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{4}{3}} k_2k_3 + 2(R^=)^2(H^+)^2(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{1}{3}} K_1k_2 + \frac{7}{3}(R^=)^{\frac{7}{3}}(H^+)^{\frac{8}{3}} K_1k_3}{(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{7}{3}} K_1k_2k_3 + (R^=)(H^+)(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{4}{3}} k_2k_3 + (R^=)^2(H^+)^2(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{1}{3}} K_1k_2 + (R^=)^{\frac{7}{3}}(H^+)^{\frac{8}{3}} K_1k_3}$$

cette valeur est portée dans l'équation précédente qui ne comprendra donc plus comme inconnue que les 3 constantes K_1, k_2, k_3.

$$\bar{n} = \frac{(\bar{n}_R - 1)\left[(R^=)(H^+)(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{4}{3}} k_2k_3\right] + (\bar{n}_R - 1)\left[2(R^=)^2(H^+)^2(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{1}{3}} K_1k_2\right] + \left(\frac{7\bar{n}_R - 8}{3}\right)\left[(R^=)^{\frac{7}{3}}(H^+)^{\frac{8}{3}} K_1k_3\right]}{\bar{n}_R\left[(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{7}{3}} K_1k_2k_3 + (R^=)(H^+)(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{4}{3}} k_2k_3 + (R^=)^2(H^+)^2(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{1}{3}} K_1k_2 + (R^=)^{\frac{7}{3}}(H^+)^{\frac{8}{3}} K_1k_2\right]} \qquad (32)$$

Dans tous les cas où les complexes contiendront des ions H^+, le calcul sera conduit de la même façon.

Dans l'équation (28) on trouve une valeur de $(R^=)$, mais C'_S n'est pas connu.

En première approximation on prendra $C'_S = C_S$

$$p(R^=) = \log \frac{\bar{n}_R}{\alpha_R} - \log C_S \qquad (33)$$

la vraie valeur étant

$$p(R^=)' = \log \frac{\bar{n}_R}{\alpha_R} - \log C'_S$$

$$(R^=) - (R^=)' = \frac{\alpha_R}{\bar{n}_R}(C_S - C'_S)$$

$$(R^=)' = (R^=) - \frac{\alpha_R}{\bar{n}_R}(C_S - C'_S)$$

$(R^=)$ est calculé par (33), α_R, $\bar{n}_R$ sont connus. Ici :

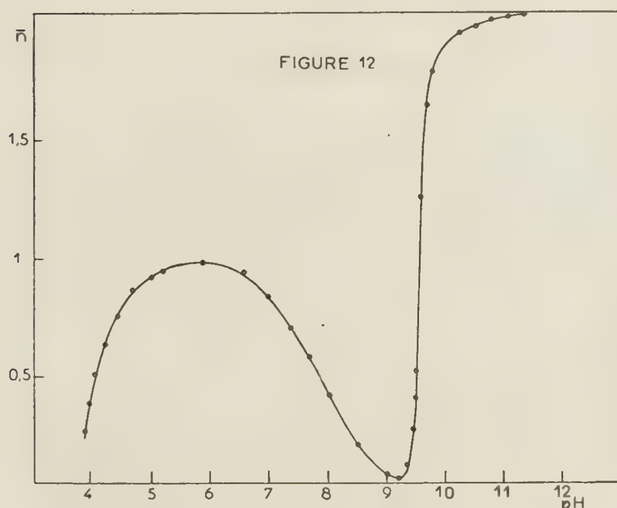
$$C_S - C'_S = (CuRH^+) + 2(Cu(RH)_2) + 8/3\left[Cu(RH)_2, \frac{1}{3} RH_2\right]$$

calculable comme précédemment en fonction de $(R^{=})$, (H^+), C_{Me}, et des 5 constantes

$$K_{A1},\ K_{A2},\ K_1,\ k_2,\ k_3.$$

Ainsi à partir des premières constantes approchées trouvées par l'expression (32) employée à 3 pH différents, on trouverait d'autres valeurs plus exactes par approximation successives.

L'équation (29) montre qu'il y a intérêt à tracer la courbe $\bar{n} = f(\text{pH})$, ou $n = f(p(R^{=}))$, qui peut donner d'utiles renseignements sur la valeur moyenne de $\bar{n}$ lorsqu'il existe plusieurs types de complexes (fig. 12). On y trouve que vers pH = 9, la valeur de $\bar{n} \to 0$ ce qui indique que dans ce domaine tous les complexes ont tendance à disparaître; vers pH = 11 la valeur de n est peu différente de 2 ce qui sera vérifié par la suite.



L'équation (32) permet de calculer les valeurs des 3 constantes K_1, k_2, k_3 à condition de la résoudre pour 3 pH différents. Toutes les autres valeurs peuvent être déterminées expérimentalement :

C_R = concentration initiale de corps organiques
C_s est donnée par l'équation (29) où Na^+ correspond à la quantité de soude ajoutée et (OH^-) peut être calculé à partir du pH.
C_{Me} est la quantité totale de cuivre introduite
$\bar{n}_R$ est donné par la formule (25) :

$$\bar{n}_R = \frac{C'_S}{C'_R} = \frac{(RH^-) + 2(RH_2)}{(R^{=}) + (RH^-) + (RH_2)}$$

en prenant les valeurs des concentrations dans les équations d'équilibre conduisant aux constantes acides K_{A1} et K_{A2}, on trouve aisément :

$$\boxed{\bar{n}_R = \frac{K_{A1}(H^+) + 2(H^+)^2}{K_{A2}K_{A1} + K_{A1}(H^+) + (H^+)^2}} \qquad (34)$$

$$\alpha_R = \frac{(R^{-})}{C'_R}\ (\text{éq. } 24) = \frac{(R^{=})}{(R^{-}) + (RH^{-}) + (RH_2)}$$

$$\boxed{\alpha_R = \frac{K_{A1}K_{A2}}{K_{A1}\,K_{A2} + K_{A1}(H^+) + (H^+)^2}} \qquad (35)$$

Lorsqu'on résoud l'équation (30), on trouve, suivant les 3 pH choisis, des valeurs de K_1 et k_3 positives ou négatives, seul k_2 reste toujours positif.

Deuxième hypothèse :

On a donc essayé de calculer les constantes comme si chacun des 3 complexes était seul danx le domaine $3{,}88 < \text{pH} < 5{,}87$.

Pour les complexes



$[CuRH]^+$	K_1
$[Cu_3(RH)_6]$, RH_2	K_2

on obtient des valeurs positives et constantes dans un intervalle défini de pH.

Calcul de K_1 : $[Cu(RH)]^+$.

En appliquant les deux équations (30) et (31), on aboutit :

$$\bar{n} = \left(1 - \frac{1}{\bar{n}_R}\right) \frac{(R^{=})(H^+)}{K_{A2}K_1 + (R^{=})(H^+)}$$

TABLEAU III

pH	K_1	pK_1
3,88	$9{,}57 \times 10^{-6}$	5,0
3,88	$9{,}43 \times 10^{-6}$	5,0
3,88	$3{,}09 \times 10^{-6}$	5,5
3,91	$1{,}55 \times 10^{-6}$	5,8
3,97	$1{,}19 \times 10^{-6}$	5,9
4,00	$1{,}42 \times 10^{-7}$	6,8
4,05	< 0	

On peut donc, à la rigueur, admettre l'existence de ce complexe dans un domaine de pH très restreint. Rappelons que la spectrophotométrie, pratiquée à ce pH, ne révèle l'existence que d'un seul complexe : du type CuR.

$$K_1 \simeq 9.10^{-6} \qquad 3{,}88 < \text{pH} < 3{,}91$$

Lorsque pH < 3,88 (addition d'acide) : $\bar{n} < 0$.

Calcul de K_2 : $[Cu_3(RH)_6]$, RH_2

En appliquant de même (30) et (31) :

$$\bar{n} = \left(\frac{7\bar{n}_R - 8}{3}\right) \times \frac{(R^{=})^{\frac{7}{3}}(H^+)^{\frac{8}{3}}}{\bar{n}_R\left[K_{A1}^{\frac{1}{3}}\,K_{A2}^{\frac{7}{3}}\,k_2 + (R^{=})^{\frac{7}{3}}(H^+)^{\frac{8}{3}}\right]}$$

TABLEAU IV

pH	k_2	k_2
3,88	2,14. 10^{-11}	
3,88	8,43. 10^{-12}	6. 10^{-34}
3,97	2,14. · –	0,98. 10^{-35}
4,05	5,40. –	1,6 10^{-34}
4,21	5,48. 10^{-12}	1,65. 10^{-34}
4,45	8,09. –	5,3 10^{-34}
4,66	7,86. –	4,9 10^{-34}
4,81	1,39. 10^{-11}	26,8 10^{-34}
5,00	2,17. 10^{-11}	
5,20	3,36. 10^{-11}	
5,47	5,55. 10^{-11}	
5,87	< 0	

$$k_2 \simeq 6.10^{-12}$$
$$K^2 \simeq 2,1.10^{-34} \qquad 3,88 < pH < 4,80$$
$$pK_2 \simeq 33,7$$

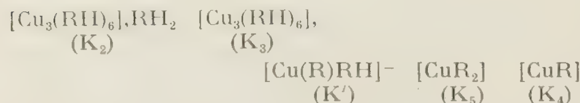
Troisième hypothèse :

Il semblait utile de reprendre le calcul en groupant les complexes prévus deux à deux. K_2 est toujours > 0, sa valeur est voisine de la précédente. K_3 est toujours < 0. K_1 est négatif mais il est nécessaire d'utiliser 2 pH pour la résolution de l'équation; on vient de voir que le complexe $[Cu(RH)]^+$ n'est stable que dans un très faible domaine de pH.

REGION : $5,87 < pH < 9,22$

Première hypothèse :

Existence de 5 complexes.


$[Cu_3(RH)_6],RH_2$ (K_2) $[Cu_3(RH)_6],$ (K_3) $[Cu(R)RH]^-$ (K') $[CuR_2]$ (K_5) $[CuR]$ (K_4)

La présence de complexes contenant des H nous oblige à employer l'expression modifiée de Bjerrum, dans laquelle rentre la valeur C'_S, et pour laquelle il est nécessaire de calculer, puis d'éliminer $\bar{n}_l$ comme précédemment (emploi des expressions 30 et 31). On aboutit à une expression contenant les cinq constantes K_2, K_3, K_4, K_5, K', qu'on devra résoudre pour 5 pH différents.

La résolution de cette équation montre que K', K_2 et K_3 sont négatifs.

Deuxième hypothèse :

On supprimera donc


$[Cu(R)(RH)]^-$, $[Cu_3(RH)_6],R H_2$ et $[CuR]$.

Les constantes k_3 et K_5 étant positives, on reprend le calcul analogue au précédent pour la coexistence de ces deux complexes. L'équation simplifiée s'écrit :

$$n = \frac{\left(1 - \frac{1}{n_R}\right)[2(R^=)^2(H^+)^2K_5] + 2(R^=)^2(K_{A2})^2k_3}{(K_{A2})^2k_3K_5 + (R^=)^2(H^+)^2K_5 + (R^=)^2(K_{A2})^2k_3} \qquad (37)$$

Troisième hypothèse :

L'équation 37 montre après résolution que les valeurs de K_5 n'ont pas un signe homogène et ne sont pas constantes. Il semble donc qu'on doive envisager le complexe $[Cu_3(RH)_6]$ seul. La valeur de k_3

TABLEAU V

pH	k_3	K_2
6,60	1,43. 10^{-9}	
7,00	3,92. 10^{-7}	
7,04	4,97. 10^{-7}	
7,12	1,61. 10^{-6}	4,17. 10^{-18}
7,20	1,19. —	1,68. —
7,26	1,67. —	4,66. —
7,31	2,13. —	9,66. —
7,37	2,86. —	23,1 ·
7,42	3,54. —	44,4 —
7,48	3,84. —	56,6 —
7,54	4,11 —	69,4 —
7,61	4,85. —	114 —
7,70	4,23. —	·75,7 —
7,77	4,28. —	78,4 —
7,82	2,25.	11,1 —
7,94	1,01. —	1,03. —
8,06	< 0	
8,54	< 0	

$$n = \frac{\left(\frac{7\bar{n}_R - 8}{3}\right)\left[(R^=)^{\frac{7}{3}}(H^+)^{\frac{8}{3}}k_3K'K_5K_4\right] + (\bar{n}_R - 1)\left[2(R^=)^2(H^+)^2(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{1}{3}}k_2K'K_5K_4\right] + (2\bar{n}_R - 1)\left[(R^=)^2(H^+)(K_{A1})^{\frac{4}{3}}(K_{A2})^{\frac{4}{3}}k_2k_3K_5K_4\right] + 2\bar{n}_R(R^=)^2(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{4}{3}}k_2k_3K'K_4 + 2\bar{n}_R(R^=)(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{1}{3}}k_2k_3K'K_5}{\bar{n}_R\left[(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{7}{3}}k_2k_3K'K_5K_4 + (R^=)^{\frac{7}{3}}(H^+)^{\frac{8}{3}}k_3K'K_5K_4 + (R^=)^2(H^+)^2(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{1}{3}}k_2K'K_5K_4 + (R^=)^2(H^+)(K_{A1})^{\frac{4}{3}}(K_{A2})^{\frac{4}{3}}k_2k_3K_5K_4 + (R^=)^2(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{4}{3}}k_2k_3K'K_4 + (R^=)(K_{A1})^{\frac{1}{3}}(K_{A2})^{\frac{1}{3}}k_2k_3K'K_5\right]} \qquad (36)$$

est alors donnée par l'expression :

$$\bar{n} = \frac{\left(1 - \frac{1}{\bar{n}_R}\right)[2(R^=)^2(H^+)^2]}{(K_{A2})^2 k_3 + (R^=)^2(H^+)^2} \qquad (38)$$

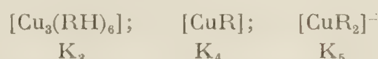
Etant donné l'obligation d'élever k_3 à la troisième puissance on admettra l'approximation :

$$K_3 \simeq 3.10^{-17} \qquad 7{,}10 < pH < 7{,}95$$
$$pK_3 \simeq 16{,}5$$

REGION : 9,22 < pH < 10,26

Première hypothèse :

Existence de 3 complexes :



$[Cu_3(RH)_6]$; $[CuR]$; $[CuR_2]^=$
K_3 K_4 K_5

Comme précédemment on calcule n pour les trois complexes :

$$\bar{n} = \frac{(\bar{n}_R - 1)[2(R^=)^2(H^+)^2K_4K_5] + 2\bar{n}_R(R^=)^2(K_2)^2k_3K_{A4} + \bar{n}_R(R^=)(K_{A2})^2K_5k_3}{\bar{n}_R[(K_{A2})^2k_3K_4K_5 + (R^=)^2(H^+)^2K_4K_5 + (R^=)^2(K_{A2})^2k_3K_4 + (R^=)(K_{A2})^2K_5k_3]} \qquad (39)$$

La solution de cette équation en employant toujours 3 pH différents montre que k_3 est négatif.

Deuxième hypothèse :

En groupant ensuite [CuR] et $[CuR_2]^=$ les constantes montrent qu'ils ne peuvent pas coexister. On fera donc le calcul pour les deux complexes séparément.

1) Pour [CuR].

$$\bar{n} = \frac{(R^=)}{K_4 + (R^=)} \qquad (40)$$

C'_S et $\bar{n}_R$ ont disparus puisque le complexe ne contient pas d'H.

TABLEAU VI

pH	K_4
9,22	$1{,}07.\ 10^{-4}$
9,34	$7{,}04.\ 10^{-5}$
9,46	$3{,}21.\ 10^{-5}$
9,50	$1{,}92.\ 10^{-5}$
9,52	$1{,}18.\ 10^{-5}$
9,54	$7{,}06.\ 10^{-6}$
9,56	$3{,}90.\ 10^{-6}$
9,58	< 0
9,60	< 0

$$K_4 \simeq 3.10^{-5} \qquad 9{,}30 < pH < 9{,}55$$
$$pK_4 \simeq 4{,}5$$

2) Pour $[CuR_2]^=$.

$$\bar{n} = \frac{2(R^=)^2}{K_5 + (R^=)^2} \qquad (41)$$

TABLEAU VII

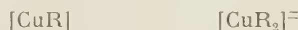
pH	K_5
9,52	$4{,}74.\ 10^{-10}$
9,54	$3{,}48.\ 10^{-10}$
9,56	$2{,}62.\ 10^{-10}$
9,58	$1{,}37.\ 10^{-10}$
9,60	$6{,}86.\ 10^{-11}$
9,64	$3{,}51.\ 10^{-11}$
9,70	$2{,}32.\ 10^{-11}$
9,80	1,56. —
9,90	1,07. —
10,06	0,79. —
10,26	1,58. —

$$K_5 \simeq 1{,}7.10^{-11} \qquad 9{,}65 < pH < 10{,}26$$
$$pK_5 \simeq 10{,}8$$

REGION : 10,26 < pH < 11,80

Première hypothèse :

Existence de 2 complexes.



$[CuR]$ $[CuR_2]^=$

En appliquant l'équation aux deux complexes, on vérifie le résultat obtenu dans la région précédente : [CuR] ne peut exister.

Deuxième hypothèse :

On reprend donc l'équation (41) en l'appliquant dans ce domaine de pH.

TABLEAU VIII

pH	K_5
10,26	$1{,}58.\ 10^{-11}$
10,40	1,83. —
10,54	2,57. —
10,64	2,32.
10,72	0,98. —
10,80	< 0
11,08	< 0

Les résultats ainsi obtenus confirment ceux trouvés dans la précédente région. — On adoptera donc la valeur :

$$K_5 = 1{,}7.10^{-11} \qquad 9{,}65 < pH < 10{,}75$$

pH	$3{,}88 < pH < 3{,}91$	$3{,}88 < pH < 4{,}80$	$7{,}10 < pH < 7{,}95$	$9{,}30 < pH < 9{,}55$	$9{,}65 < pH < 10{,}75$
Complexes	$[CuRH]^+$	$[Cu_3(RH)_6],RH_2$	$[Cu_3(RH)_6]$	$[CuR]$	$[CuR_2]^=$
K	$K_1 \simeq 9.\,10^{-6}$	$K_2 \simeq 2{,}1.\,10^{-34}$	$K_3 \simeq 3.10^{-17}$	$K_4 \simeq 3.\,10^{-5}$	$K_5 \simeq 1{,}7.\,10^{-11}$
pK	$pK_1 = 5$	$pK_2 = 33{,}7$	$pK_3 = 16{,}5$	$pK_4 = 4{,}4$	$pK_5 = 10{,}8$

En conclusion on peut donc tracer le tableau récapitulatif ci-dessus :

Conclusion.

1) Il n'existe pas de domaine de pH où les complexes coexistent.

2) Les valeurs données restent approximatives puisqu'il est impossible d'obtenir des valeurs réelles par extrapolation de séries de valeurs apparentes, les domaines communs de solubilité des différents constituants des solutions étant très restreints.

3) Les résultats qualitatifs apportés par la spectrophotométrie et la potentiométrie sont totalement en accord avec les résultats donnés par application des calculs modifiés de Bjerrum.

4) Le complexe insoluble $[Cu_3(RH)_6]$, RH_2 est bien celui pour lequel le calcul indique la plus grande stabilité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Sbraga Pinchas. — *Anal. Chemistry* 1957, **29**, 335.
(2) Welcher. — *Organic Analytical Reagents* 1948 (Van Nostrand et Co), Vol. 1, 156.
(3) R. F. Evans, E. F. G. Herington, et W. Kynaston. — *Trans. Faraday, Soc.*, 1953, **49**, 1284-1292.
(4) H. G. Jellinek, et J. R. Urrvin. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 548-550.
(5) R. N¨s¨nen. Plumme, et A. Mukula. — *Acta Chem. Scand.* 1951, **5**, 1199-1208.
(6) W. Stenstrom et Goldschmidt. — *J. Phys. Chem.*, 1926, **30**, 1683-1687.
(7) Thamer et Voigt. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 225-232.
(8) J. Bjerrum et Anderson. — *Kgl. Danske. Vid.*, 1945, **7**, 1-25.
(9) J. Bjerrum. — *Metal Amine formation in aqueous solution* (P. Haase and Son, Copenhagen, 1941).
(10) P. Job. — *Ann. Chimie*, 1928, **9**, 113.
(11) P. Job. — *Ann. Chimie*, 1936, **6**, 97.
(12) W. C. Wosbrugh et G. R. Cooper. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 437.
(13) M. Quintin. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 898.
(14) J. Curchod. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 125-141.

N° 29. — LES SPECTRES ÉLECTRONIQUES DES DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS DU BENZÈNE

I. — Le spectre d'émission du toluène.

par Josette KAHANE-PAILLOUS et Sydney LEACH.

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 20.3.58.)

SOMMAIRE

L'intérêt de l'étude expérimentale et théorique des effets de substitution sur la structure de vibration du spectre électronique des benzènes monosubstitués est souligné. Les résultats d'une étude expérimentale du spectre d'émission du toluène sont présentés. L'attribution est faite d'un grand nombre des 180 bandes qui sont observées entre 2590 Å et 2820 Å. On discute les valeurs des fréquences des modes de vibration qui jouent un rôle dans la transition spectrale. Une comparaison est faite entre le spectre d'émission du toluène et celui du benzène; l'importance de la structure de vibration du type de transition interdite est discutée.

Introduction

L'étude des spectres électroniques des dérivés mono-substitués du benzène a pris une importance croissante depuis une quinzaine d'années. Elle a surtout porté sur les spectres dûs à la transition entre le premier état électronique excité S_1 et l'état fondamental S_0. Dans le cas du benzène cette transition est la transition « interdite » $^1B_{2u}$ — $^1A_{1g}$, qui donne lieu à un spectre électronique dans la région 2 600 Å.

La perturbation de la symétrie hexagonale du système d'électrons π dans le noyau benzénique, perturbation due à l'interaction entre celui-ci et les électrons du substituant, a pour conséquence de lever partiellement l'interdiction de la transition et de modifier la symétrie et l'énergie des niveaux électroniques du noyau benzénique. La comparaison entre les spectres de dérivés monosubstitués et le spectre du benzène fait apparaître trois effets principaux :

1) augmentation de l'intensité de la transition;
2) déplacement de la position de la bande (0,0) (*).
3) modification de la structure de vibration du spectre électronique.

L'interaction substituant-noyau benzénique modifie la distribution des charges électroniques sur ce dernier suivant deux mécanismes : 1) par effet de migration de charge électronique dans le sens noyau → substituant ou inversement; 2) par effet d'induction dû à la polarisation de la liaison C_6H_5 — X. Ces deux phénomènes jouent un rôle important dans la théorie de la substitution chimique (voir par exemple les ouvrages d'Ingold (1) et de Pullman et Pullman (2) : en particulier la position de substitution d'un deuxième radical ou atome Y est déterminée en partie par les effets d'induction et de migration sur *l'état fondamental* de la molécule C_6H_5X (et en partie par l'interaction de Y et de C_6H_5X (y compris l'effet stérique).

L'étude et l'interprétation des spectres électroniques devrait donc permettre de préciser le mécanisme de substitution. Notons que dans le cas des spectres électroniques il s'agit de tenir compte des effets de perturbation dans chacun des *deux* états électroniques S_1 et S_0. Il faut remarquer également que l'étude des états électroniques excités pourrait fournir des renseignements précieux concernant le mécanisme de réactions chimiques, car certaines propriétés importantes de l'état fondamental telle que la polarisabilité, sont fonction des caractéristiques des états excités (3).

De nombreuses études théoriques ont été entreprises ces dernières années pour interpréter les spectres électroniques de benzènes monosubstitués en fonction des effets de migration et d'induction. Par la méthode des orbitales moléculaires, et en ne

(*) La variation de la différence entre les énergies résiduelles des états S_1 et S_0 entraîne elle aussi un déplacement de la bande (0,0). Il n'est pas possible de déterminer l'effet de ce facteur sans connaître pour les deux états les valeurs de toutes les fréquences de vibration. Il nous semble toutefois, par extrapolation des données actuelles, que la variation de la position de la bande (0,0) due à l'effet des énergies résiduelles ne doit pas dépasser 20 % du déplacement observé.

tenant compte que de l'effet de migration, on a calculé soit la *force d'oscillateur* de la transition $S_1 \leftrightharpoons S_0$ [4, 5] soit la séparation $S_1 - S_0$ [5, 6, 7] pour quelques benzènes monosubstitués orientant une seconde substitution en ortho-para. L'accord entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques est assez satisfaisant pour ces cas particuliers. On a toutefois démontré que pour le calcul des forces d'oscillateur [5, 8] aussi bien que pour celui du déplacement de la bande (0, 0) [7] l'effet d'induction peut être important. On a fait relativement peut d'études théoriques sur les benzènes monosubstitués qui orientent en position méta [4, 9, 10]. Il semble que pour ceux-ci l'électron π excité dans le noyau benzénique a tendance à passer sur le substituant. Dans ce cas on aura effectivement une transition due à un transfert de charge intramoléculaire.

L'interprétation théorique des spectres électroniques de l'ensemble des benzènes monosubstitués est loin d'être achevée surtout si l'on considère que, à part quelques études sommaires de MATSEN et de son école, peu de travaux ont été faits sur la variation de la *structure de vibration* du spectre électronique en fonction de la substitution. Une étude expérimentale complète devrait permettre l'élaboration d'une théorie satisfaisante de l'effet de substitution sur ces spectres électroniques, théorie qui, à notre point de vue, expliquerait les *trois* effets de perturbation mentionnées plus haut.

Les spectres électroniques de nombreux benzènes monosubstitués en phase vapeur ont été étudiés par plusieurs auteurs, surtout en absorption. Toutefois aucune étude complète, à la fois comparative et systématique, ne semble avoir été entreprise.

Une telle étude, outre l'intérêt dont nous venons de parler, permettrait une analyse plus précise des différentes bandes des spectres d'*émission*, ce qui conduirait à l'analyse vibratoire la plus précise puisque les vibrations excitées en émission sont essentiellement celles de l'état fondamental pour lesquelles on dispose souvent de nombreuses données Raman et infrarouge.

Notre travail a pour point de départ le fait que les spectres électroniques du benzène sont particulièrement bien connus (travaux d'ASUNDI et PADHYE [11], de l'un de nous [12] et surtout le travail magistral d'INGOLD et de ses collaborateurs [13]. Le choix du toluène pour la présente étude a été suggéré par l'importance des données existant déjà à son sujet. Dans notre étude du spectre d'émission nous avons pu mettre en évidence un grand nombre de bandes et faire une analyse assez complète du système obtenu. Nous avons également établi une comparaisou entre les spectres d'émission du toluène et du benzène. Pour résoudre certaines questions (principalement celle de l'attribution des « différences de fréquences ») nous avons fait une comparaison des spectres des différents benzènes monosubstitués.

Mais les données actuelles ne sont ni assez nombreuses ni assez sûres pour mener à bien cette comparaison. Nous espérons combler ces lacunes dans des travaux ultérieurs.

A. Travaux antérieurs.

PITZER et SCOTT [14], à la suite de KOHLRAUSH et WITTEK [15], ont étudié le spectre Raman du toluène. Leur classification des fréquences de vibration a été reprise par CHOPPIN et ses collaborateurs [16] qui ont précisé l'attribution des fréquences normales aux différents modes de vibration.

Les premières données en absorption UV ont été publiées par SAVARD [17]. SPONER [18] en a fait l'analyse et a donné une théorie du spectre d'absorption. Cette étude a été reprise par GINSBURG, MATSEN et ROBERTSON [19] qui ont publié un important travail expérimental et précisé l'interprétation théorique ébauchée par SPONER. ASUNDI et PADHYE [20] ont ensuite étendu les résultats obtenus par GINSBURG *et al.*

Peu de résultats existent jusqu'à présent en émission : ASUNDI et PADHYE [21] ont obtenu en excitant de la vapeur de toluène par décharge à haute fréquence un spectre d'une quarantaine de bandes superposé à un fond continu ; l'analyse d'un petit nombre de bandes a pu être faite. GARG [22] a repris cette étude en utilisant un dispositif expérimental analogue à celui que nous avons employé.

Enfin, BASS [23] a récemment étudié le spectre de fluorescence.

B. Partie expérimentale.

I. *Méthode et montage.*

Nous avons utilisé, pour l'obtention des spectres d'émission du toluène, un tube à décharge du type SCHÜLER à électrodes internes : la vapeur de la substance étudiée y est congelée avant d'atteindre les électrodes. On trouvera une description détaillée de cet appareil ainsi que du mode opératoire utilisé dans un article de l'un de nous [12]. Nous nous sommes servis d'un spectrographe HILGER moyen E. 498, d'ouverture F/12, donnant une dispersion de 20,5 Å/mm dans la région spectrale de 3 300 A. Les spectres ont été enregistrés sur des plaques Kodak O*a*O.

Le toluène utilisé pour nos expériences a été obtenu par bidistillation d'un produit technique. Il s'est avéré exempt de benzaldéhyde, impureté gênante, car nos spectres ne renferment aucune des bandes caractéristiques de ce corps [24].

Nous avons pris différents clichés en opérant à intensité variable du courant de décharge (de 1 à 5 mA) et à temps de pose variable (de 5 mn à deux heures). La tension aux bornes était environ 3 300 V.

II. *Résultats expérimentaux.*

Au moment où la décharge s'établit il apparaît dans la partie centrale du tube une coloration turquoise qui vire très rapidement au vert. Les clichés correspondent tous à cette dernière teinte de la décharge. Au cours de l'expérience il apparaît sur les parois internes de la partie centrale du tube de légères trainées blanchâtres. Il se forme en outre, dans les deux zones de condensation de la vapeur un dépôt brunâtre : il s'agit sans doute d'un polymère obtenu chimiquement à partir des produits de dissociation provoqués par le passage de la décharge, fait analogue à ce qui a été trouvé dans le cas de la décharge à travers la vapeur du benzène ([12]). L'analyse de ces produits n'a pas été entreprise.

Sur tous les clichés obtenus, on observe dans l'ultraviolet la superposition d'un spectre de bandes et d'un spectre continu d'intensité notable, mais légèrement inférieure à celle de la partie du spectre de bandes qui lui est superposée. On peut d'ailleurs augmenter le contraste entre ces deux spectres en opérant dans des conditions expérimentales convenables (faible intensité de courant de décharge et temps de pose court) (*).

Le spectre continu (fig. 1) présente, du côté des courtes longueurs d'onde une extrêmité très nette à 2 667 Å coïncidant avec la bande O-O du spectre de bandes. L'intensité va en diminuant progressivement vers le rouge : elle est nulle au delà de 3 400 A. En outre, sur les clichés correspondant à un temps de pose long (2 h.), on observe une extension du fond continu en deçà de 2 667 Å jusque vers 2 630 A.

Le spectre de bandes s'étend approximativement de 2 590 à 2 820 Å. Les bandes, dégradées vers le rouge, sont d'intensité très variable. Certaines se présentent avec une tête extrêmement nette; d'autres sont larges et diffuses. De façon générale les clichés que nous avons obtenus paraissent meilleurs que celui publié par Asundi et Padhye ([21]) Notre spectre de bandes est plus étendu et plus riche; d'autre part le contraste entre spectres de bandes et fond continu est plus grand et les bandes sont moins diffuses, les conditions expérimentales provoquant certainement dans notre cas, une dissociation moléculaire plus faible. Il y a bon accord entre les résultats de Garg ([22]) et les nôtres. Mais le spectre obtenu par cet auteur est moins riche que le nôtre et l'intensité varie peu d'une bande à l'autre. Nos clichés nous paraissent également devoir conduire à de meilleurs résultats que ceux trouvés en fluorescence par Bass ([23]). Les bandes observées par cet auteur sont

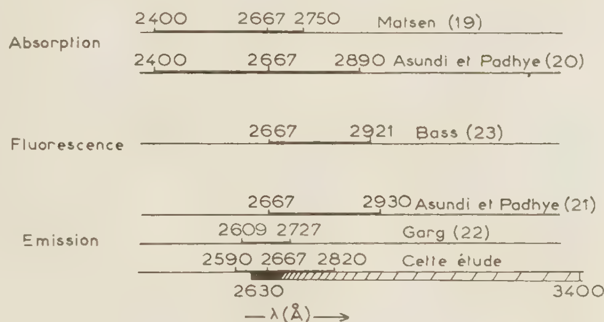


Fig. 1. — *Comparaison de l'étendue des différents spectres électroniques obtenus pour le toluène.*
La longueur d'onde 2667 Å correspond à la transition purement électronique O — O.
Nous avons représenté par une zone hachurée le fond continu qui se superpose, dans nos résultats, au spectre des bandes du toluène.

toutes larges et leur résolution semble assez faible quoique le spectrographe utilisé soit d'un pouvoir dispersif analogue à celui dont nous disposons. Il faut sans doute attribuer ces faits aux deux raisons suivantes :

1) la largeur de fente utilisée par Bass est plus grande que dans notre cas (35 μ au lieu de 20 μ);

2) les temps de pose varient de 6 à 120 h pour Bass et seulement de 5 mn à 2 h pour nous. Une telle exposition pourrait donner lieu à un élargissement notable des bandes notamment s'il y a des variations de températures du système dispersif pendant l'expérience.

Les spectres que nous avons obtenus peuvent être considérés comme formés de deux parties. Entre 2 590 et 2 667 Å, nous avons mesuré 42 bandes, toutes peu intenses et qui n'ont été observées ni par Asundi et et Padhye, ni par Bass (voir le tableau I*a*). Sur ces 42 bandes, 26 seulement ont été observées en absorption. Entre 2 667 et 2 820 Å, nous avons relevé environ 140 bandes, sur lesquelles 80 environ avaient été observées en absorption.

L'ensemble des résultats obtenus, ainsi que notre

(*) Notons que nous avons observé dans le visible, deux autres spectres s'étendant l'un de 3930 à 4300 Å, l'autre de 4460 à 4990 Å et étudiés par Schüler et ses collaborateurs sous les noms respectifs de « spectre bleu » ([25]) et « spectre V » ([26]). D'après cet auteur, le premier serait dû au benzaldéhyde ([25]). Le second proviendrait sans doute du radical benzyl $C_6H_5.CH_2$([27]). L'étude de ces spectres sort du cadre de notre travail.

attribution des bandes figurent dans les tableaux I*a* et I*b*. L'incertitude sur la valeur des fréquences observées varie de 1 cm^{-1} pour les bandes les plus nettes à 5 cm^{-1} pour les bandes les plus diffuses. Nous avons indiqué, dans le tableau, les intensités relatives des différentes bandes, obtenues par estimation visuelle (échelle de 0 à 10). Le tableau contient également les valeurs relevées par Bass en fluorescence et par Asundi et Padhye en émission.

TABLEAU I*a*.

Spectre d'émission du toluène.

Bandes de nombre d'onde supérieur à ν (0-0).

* : indique les bandes existant en absorption.
D : bande diffuse.
L : bande large.

ν cm^{-1} (vide) Présente étude	Int.	Attribution	ν calc.-ν exp.
38.565*	1		
38.549*	2	1189 — 2 × 59	+ 3
38.533*	1	2 × 528	+ 2
38.467	1	2 × 528 — 59	— 5
38.456*	1	456 + 528	— 3
38.438* 38.433*	5	- 964	— 1
38.426	4	1189 — 59 — 178	— 1
38.407* 38.396*	6	+ 932	0
38.343*	3	932 — 59	— 5
38.279*	3	528 + 281 528 + 456 — 178	— 5 — 2
38.254	3	1189 — 405	— 5
38.226*	4	+ 751	— 0
38.214*	3	456 + 281	+ 2
38.205	3	2 × 456 — 178	— 4
38.194	3	— 1176 + 932 + 964	— 1
38.174*	3	751 — 59	+ 7
38.152	3	— 514 + 1189 456 + 227	+ 2 — 6
38.123	3		
38.065	2	932 — 340	— 2
38.017*	3	2 × 528 — 514	0
38.003* 37.985*	8	+ 528	0
37.934* D	8	+ 456	+ 3
37.920*	8	— 514 + 964	— 5
37.883	3	— 785 + 1189	+ 4
37.867*	3	456 — 59	— 5
37.845* D	3	2 × 1189 - 2 × 1003	— 2
37.817* 37.801 L	5	— 620 + 964	— 2
37.762	3	456 — 178 + 281	+ 9 + 6
37.702 LD	3	+ 227	0
37653*	6	— 1012 + 1189 — 785 + 964	+ 1 — 1
37.617* D	4	— 785 + 932	— 5
37.585* D	4	+ 456 — 340	— 6
37.524 D	4	456 — 405	— 2
37.485	5	528 — 514	— 4

C. Étude théorique du spectre électronique du toluène.

I. *Modes normaux de vibration du toluène.*

Pitzer et Scott ([14]) ont montré que la barrière de potentiel qui s'oppose à la rotation interne du groupement — CH_3 est extrêmement faible. On peut donc considérer que ce groupement est de révolution autour de la liaison C — CH_3, et attribuer géométriquement la *symétrie* C_{2v} à la molécule de toluène. Rappelons que les éléments de symétrie sont alors : un plan de symétrie σ_v^y confondu avec le plan de la molécule ; un axe C_{2z} d'ordre 2 situé dans le plan σ_v^y et dirigé suivant la liaison C — CH_3 ; un plan de symétrie σ_v^x passant par C_{2z} et perpendiculaire à σ_v^y (voir la fig. 2). Notons que Garg ([22, 28]) a proposé la symétrie C_2 pour le toluène : nous reviendrons plus loin sur cette hypothèse.

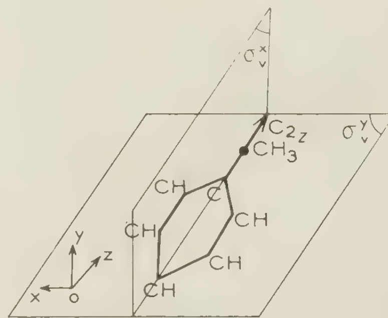


Fig. 2. — *Eléments de symétrie de la molécule de toluène.*

On montre ([29]) que dans une molécule de toluène de symétrie C_{2v} il existe, compte non tenu des fréquences propres du groupe méthyle, 30 *modes normaux de vibration*, tous non dégénérés, qui se répartissent en :

11 vibrations appartenant à la classe a_1, totalement symétriques ;

10 vibrations appartenant à la classe b_1, symétriques par rapport à σ_v^y ;

3 vibrations appartenant à la classe a_2, symétriques par rapport à C_{2z} ;

6 vibrations appartenant à la classe b_2, symétriques par rapport à σ_v^x.

Nous avons utilisé pour valeurs des fréquences correspondantes, celles données par Pitzer et Scott ([14]) d'une part, Choppin ([16]) d'autre part. Ces 30 modes de vibration ne sont pas tous actifs en émission ou absorption et les tableaux II et III renferment les seuls modes apparaissant dans les divers spectres électroniques.

TABLEAU I*b*

Spectre d'émission du toluène. Bandes de nombre d'onde inférieur à ν(0-0).

ν cm⁻¹ (vide) Présente étude	Int.	Attribution Int.	ν exp.-ν calc.	ν cm⁻¹ (vide) ASUNDI et PADHYE	Int.	ν cm⁻¹ (vide) BASS	Int.
—	—	—	—	—	—	—	—
37.474*	10	0 — 0	0	37.475	10	37.480	10
				37.452	2	37.467	8
37.413*	6	— 59	— 2	37.416	3	37.421 D	6
37.403	6	— 1003 + 932	— 1				
37.388*	3	— 1012 + 932	— 7				
37.381* } 37.373 }	5	— 620 + 528	— 1	37.379 D	2	37.380 D	6
37.356*	4	— 2×59	— 1	37.354	1	37.361	2
37.345*	4	— 1003 + 932 — 59	0				
37.334	2	— 1012 + 932 — 59	— 2			37.333	4
37.324*	5	+ 528 — 620 — 59	0	37.329	2	37.326?	2
37.313*	5	+ 456 — 620	+ 2	37.320	2		
37.298*	6	— 178	+ 1	37.299	5	37.307	8
37.289*	6	— 2×620 — 2×528	— 2			37.294 D	6
37.281* D	4	— 620 — 785 + 1212	— 1			37.283	8
37.237* D	5	{ — 59 — 178 { — 514 + 281	— 1 — 5	37.244	4	37.250	4
37.228 D	5	{ — 1003 + 751 { — 1176 + 932	+ 5 — 3				
37.201*	4	+ 528 — 620 — 178	+ 4	37.199	3	37.212 LD	4
37.195*	5	932 — 1212	0				
37.184	5	{ — 2×59 — 178 { — 514 + 227	+ 6 — 3	37.130	1		
37.170	4	— 1176 + 932 — 59	+ 2				
37.159	4	— 1003 + 751 — 59	— 5				
37.147*	3	— 785 + 456	+ 1			37.154	3
37.135	3	{ — 340 { — 620 + 456 — 178	0 + 2	37.130	1		
37.119* D	4	— 2×178	0			37.124	4
37.108 D	4	— 785 + 932 — 514	0				
37.098	4						
37.087 D	4	— 785 + 456 — 59	0			37.093	2
37.065 D	3	— 405	— 5			37.073	8
37.054	3	— 1176 + 751	+ 4				
37.041	3	— 1003 + 751 — 178	— 4			37.044?	1
37.023 D	3	— 1212 + 932 — 178	+ 6			{ 37.000 { 36.990	2 2
36.964*	6	— 514	+ 3	36.960	4	36.963	8
36.943	5	— 988 — 456	+ 1			36.944	8
36.934	5	— 1003 + 456	+ 6				
36.921	4	{ — 1012 + 456 { — 785 + 227	+ 2 — 4				
36.908*	4	— 514 — 59	+ 6			36.902 D	4
36.887	3	— 514 + 932 — 1003	— 3	36.888	1	36.892?	2
36.875*	3	— 1003 + 456 — 59	+ 6				
36.862	3	— 1012 + 456 — 59	+ 2				
36.848*	5	— 620	— 6	36.851	5	36.857	8
36.841	5	— 541 — 2×59	— 2				
36.832	5	+ 528 — 1176	+ 5				
36.820	4	— 620 + 964 — 1003	+ 4				
36.805*	3	— 620 + 964 — 1012	— 2				
36.792*	3	— 620 — 59	+ 4			36.792 D	4
36.784	3	— 514 — 178	+ 1	36.785	4		
36.774	3	+ 528 — 1176 — 59	+ 1				
36.764	3	— 2 × 620 + 528	+ 1				
36.757	3	— 1176 + 456	0			36.759	4
36.749	3	{ — 1003 + 281 { — 1003 + 456 + 178	— 4 — 1				
36.738*	3	{ — 620 — 2×59 { — 1012 + 456 — 178	+ 2 — 3			36.734	2
36.730*	3	— 514 — 59 — 178	+ 6				
36.718	3	— 1212 + 456	— 1			36.712?	1

TABLEAU *Ib* (*suite*).

Spectre d'émission du toluène. Bandes de nombre d'onde inférieur à ν(0-0).

ν cm^{-1} (vide) Présente étude.	Int.	Attribution	ν exp.-ν calc.	ν cm^{-1} (vide) Asundi et Padhye	Int	ν cm^{-1} (vide) Bass	Int.
36.699	3	— 1003 + 227 — 1012 — 514 + 751	0 — 1				
36.686*	6	— 785 — 1012 + 227	— 4 — 4	36.688	8	36.699 36.691	6 8
36.674*	6	— 620 — 178	— 3			36.677	10
36.664	5	— 2 × 1003 + 1189 — 2 × 405	+ 6 0	36.657	1	36.664	6
36.653	4	— 1003 — 785 + 964	+ 2				
						36.635	2
36.622	3	— 514 — 340 — 620 — 59 — 178	+ 1 — 5	36.625	1	36.626	4
36.613	3	— 2 × 405 — 59	+ 8			36.610	4
						36.583	4
36.572 L	4	— 785 — 2 × 59	0				
36.563 L	4	— 514 — 405	+ 7				
						36.546	2
36.535*	4	— 514 — 1176 + 751	— 1				
				36.529	1		
36.514*	4	— 785 — 178	+ 3	36.514	1	36.526 LD	4
36.505	4						
36.484*	2	— 1003 + 528 — 514 — 1212 + 227 — 988	— 2 — 6 — 3	36.494	1	36.498	2
36.469*	5	— 1012 — 1003	+ 6 — 3	36.467	4	36.476 36.467	8 8
36.455	4	— 2 × 514	+ 8			36.448	4
36.434	3	— 2 × 1003 + 964 — 1003 — 785 + 751	+ 1 + 4	36.430	1		
36.415*	4	— 1003 — 59 — 1060	+ 2 0	36.415	1	36.418 LD	2
36.406	4	— 1012 — 59 — 2 × 1003 + 932	+ 2 + 6	36.403	1	36.403?	1
36.394	3	— 2 × 514 — 59	+ 2				
36.379	2	— 1003 — 620 + 528	— 1			36.372 D	2
36.368	2	— 1012 — 620 + 528	— 3				
						36.357?	1
36.345	3	— 620 — 514	+ 4			36.338	2
36.335	3						
36.317	3						
36.310	3	— 1003 — 620 + 456	+ 2	36.307	2		
36.290*	3	— 1003 — 178	+ 4	36.293	1	36.299	6
36.282	3	— 1012 — 178 — 785 — 405	+ 3 + 3	36.281	1		
36.262*	5	— 1212	0	36.263	2	36.270	6
36.247	2	— 2 × 620 — 514 + 528	+ 2			36.254	2
						36.241	4
36.222	2	— 2 × 1003 + 751	+ 2				
36.206	2	— 1212 — 59	+ 2	36.205	1	36.212?	1
36.193 D	4	— 1212 — 1003 + 932	+ 1			36.194	2
36.171	2	— 514 — 785	+ 5			36.181?	1
36.150	2	— 2 × 405 — 517	+ 3			36.161?	1
36.137	3	— 1003 — 340 — 1012 — 785 + 456	+ 5 + 3			36.141	2
36.108	3					36.111?	1
						36.100	2
36.080 D	4	— 1212 — 178	— 5				
36.062 D	4	— 1003 — 405 — 1012 — 405	— 5 + 4			36.068	
				36.050	3		
36.020	2	— 1176 — 1212 + 932	+ 1			36.019	2

TABLEAU I*b* (*suite*).

Spectre d'émission du toluène. Bandes de nombre d'onde inférieur à ν(0-0).

ν cm^{-1} (vide) Présente étude.	Int.	Attribution	ν exp.-ν calc.	ν cm^{-1} (vide) Asundi et Padhye	Int.	ν cm^{-1} (vide) Bass	Int.
36.010 D	3	— 1003 — 1212 + 571 — 1060	— 4 — 4	36.012	3		
35.994 D	3	— 2 × 1003 + 528	— 3				
35.985 D	3	— 1003 + 528 — 1012	— 3			35.983?	1
35.967	2	— 620 — 886	— 2				
35.950 D	4	— 514 — 1003 — 514 — 1012	+ 8 + 1			35.945	4
35.933	2	— 3 × 514	0				
35.918	2	— 2 × 1003 + 456	— 7				
						35.904	4
35.861	2	— 1003 — 620 — 1212 — 405	+ 9 + 3			35.851	6
35.845	4	— 1012 — 620	+ 2	35.842	1		
35.830*	4	— 620 — 2 × 514	+ 3			35.836?	1
35.808	2					35.812	2
						35.801?	1
						35.791	2
35.784	3	— 514 — 1176 — 514 — 1003 — 178	0 + 3			35.775	4
35.770	2	— 514 — 1012 — 178	— 2				
35.759*	3	— 1003 — 1176 + 456	+ 7				
35.745	3	— 1212 — 514	— 4			35.747	4
35.732	3	— 514 — 1176 — 59	+ 6	35.733	1	35.733	2
35.714	3	— 1212 — 1003 + 456	— 2			35.720	4
35.701	2	— 1212 — 1012 + 456 — 2 × 886 — 988 — 785	— 6 — 1 0			35.706	6
35.688*	5	— 1003 — 785	+ 1	35.681	2	35.686	6
35.672	4	— 1176 — 620 — 1012 — 785	— 7 — 6				
35.650	2						
35.635	3						
35.613*	3	— 1176 — 1212 + 528	— 2			35.626 35.608	1 2
35.591	2					35.598	2
35.568	2	— 514 — 1212 — 178	+ 1			35.579	2
35.550	3	— 514 — 620 — 785	— 6				
35.535	3						
35.520	2					35.515	2
						35.490	4
35.477	3						
35.467	3	— 2 × 1003	— 2	35.469	0		
35.456	3	— 2 × 1012	+ 5				
35.443	3	— 1003 — 2 × 514	— 1				
35.435	2	— 1012 — 2 × 514	0				
35.426 D	4	— 2 × 1003 — 1012 + 964	+ 5				
						35.404 D 35.382	1 1
35.344	3	— 1003 — 785 — 340	— 3				
						35.315	1
35.284	3	— 1176 — 1012	— 3			35.293	4
						35.274?	1
35.264	4	— 1003 — 1212	+ 4			35.259	4
35.235	3	— 2 × 514 — 1212	0			35.239	2
35.216	3						
35.202	4	— 2 × 620 — 2 × 514 — 1003 — 1212 — 59	— 5 + 1			35.208?	2
						35.195	4
35.173	4	— 1003 — 514 — 785	0				
35.133	3						
35.109	3						
35.084 D	3	— 1176 — 1212				35.098	1
35.064 D	4	— 1003 — 785 — 620	— 3			35.067	1

TABLEAU II

Symétrie (d'après 14)	Etat fondamental A_1				Etat excité B_1		
	Raman Pitzer et Scott (14)	Absorption U.V. Matsen (19)	Fluorescence Bass (23)	ce travail	Absorption U.V. Matsen (19)	Fluorescence Bass (23)	ce travail
Symétrie A_1							
1	1 004	1 003 (2)	1 004 (8)	1 003 (5)	932 (8)	932	932 (6)
6*a*	521	514 (4)	517 (8)	514 (6)	456 (7)	456	456 (8)
7*a*	1 210	1 212 (1)	1 210 (6)	1 212 (5)	1 189 (7)	—	1 189
9*a*	1 175	1 176 (1)	1 181 (6)	1 176	—	—	—
12	785	785 (1)	789 (8)	785 (6)	751 (5)	751	751 (4)
18*a*	1 030	1 012 (1)	1 032 (4)	1 012 (5)	964 (7)	964	964 (5)
Symétrie B_1							
3	1 282	—	1 286?(2)	—	—	—	—
6 *b*	622	620 (4)	623 (8)	620 (5)	528 (8)	528	528 (8)
15	1 070	—	1 077? (1)	—	—	—	—
18*b*	340	—	—	340 (3)	—	—	281 (3)?
19*b*	1 310	—	1 299?(1)	—	—	—	—
Symétrie A_2							
10*a*	842	845? (1)	845 (2)	—	—	—	—
16*a*	405	—	407 (8)	405 (3)	—	—	227?(3)
17*a*	(985)	988? (1)	982 (2)?	988 (2)?	—	—	—
Symétrie B_2							
10 *b*	730	714? (1)	730?	—	—	—	—
11	216	—	218?	—	—	—	—
16*b*	467	—	467?	—	—	—	—
17*b*	890	886? (1)	897	886?	—	—	—
—	—	—	294?	—	—	—	—
—	—	—	688?	—	—	—	—
—	—	—	1 319?	—	—	—	—

Fréquences de vibrations normales du toluène actives dans les spectres électroniques. Les chiffres entre parenthèses indiquent la valeur des intensités des bandes correspondant à l'excitation d'un quantum de vibration.

TABLEAU III

Classification (notation Pitzer et Scott)	Toluène		Benzène		Classification (notation Ingold.)
	État électronique A_1	État électronique B_1	État électronique A_{1g}	État électronique B_{2u}	
Symétrie A_1					
1 (C)	1 003	932	992	923	a_{1g} (C)
2 (H)	—	—	3 064	—	a_{1g}(H)
6*a* (C)	514	456	608	521	e_g^+ (C_1)
7*a* (H)	1 212	1 189	3 055	—	e_g^+ (H_1)
8*a* (C)	—	—	1 600	—	e_g^+ (C_2)
9*a* (H)	1 176	—	—	—	e_g^+ (H_2)
12 (H)	785	751	1 016	—	b_{1u}(H_2)
18*a* (H)	1 012	964	—	—	e_u^- (H_2)
Symétrie B_1					
6*b* (C)	620	528	608	521	e_g^+ (C_1)
7*b* (H)	—	—	3 055	—	e_g^+ (H_1)
8*b* (C)	—	—	1 600	—	e_g^+ (C_2)
18*b* (H)	340	281	—	—	e_u^- (H_2)
Symétrie A_2					
10*a* (H)	—	—	849	585	e_g^- (H)
16*a* (C)	405	227	404	243	e_u^+ (C)
17*a* (H)	988	—	—	—	e_u^+ (H)
Symétrie B_2					
4 (C)	—	—	703	—	b_{2g} (C)
10*b* (H)	714	—	849	585	e_g^- (H)
16*b* (C)	—	—	404	243	e_u^+ (C)
17*b* (H)	816	—	—	—	e_u^+ (H)

Vibrations apparaissant dans les spectres d'émission du toluène et du benzène.

II. *Transition électronique du toluène; Perturbation du noyau benzénique.*

Dans le cas du benzène, la transition $^1B_{2u}$ — $^1A_{1g}$ est une transition interdite et l'apparition du spectre électronique n'est rendue possible que par une perturbation de la fonction d'onde totale purement électronique, due à l'excitation de vibrations de symétrie e_g^+ ([12]).

Pour le toluène, au contraire, on peut envisager *deux* mécanismes de perturbation de la fonction d'onde purement électronique du noyau benzénique :

1) par interaction des électrons du noyau benzénique et de ceux du radical substituant — CH_3. Il en résulte que la symétrie des charges du noyau benzénique est modifiée, n'étant plus D_{6h}, comme dans le cas du benzène, mais C_{2v}. La transition correspondant à celle du benzène est maintenant $^1B_1$ — $^1A_1$ ([30]), transition « permise » dont le moment est dans le plan $\sigma_v{}^y$ et dirigé suivant la direction x, perpendiculaire à l'axe C_{2z} (fig. 2). La « partie permise » du spectre est alors constituée par la structure de vibration qui se superpose à cette transition (cf. § C. III).

2) Par excitation d'un nombre impair de vibrations non totalement symétriques, en faisant abstraction du mécanisme précédent et en supposant que la symétrie des charges électroniques demeure D_{6h} comme dans le benzène. Le produit de symétrie de ces vibrations doit alors contenir la représentation nécessaire pour lever l'interdiction de la transition purement électronique $^1B_{2u}$ — $^1A_{1g}$(*).

Notons toutefois que la symétrie géométrique de la molécule est C_{2v}, ainsi qu'il a été dit plus haut. Il en résulte donc que la symétrie à considérer pour les transitions *vibroniques* reste C_{2v} (symétrie la moins grande), même si la symétrie des charges électroniques du noyau benzénique demeure D_{6h}.

L'excitation de vibrations non-totalement symétriques convenables donne lieu à la « partie interdite » du spectre électronique. La composante du moment électrique est ici dirigée soit suivant la direction y soit suivant la direction z. L'application de la théorie des groupes permet de préciser que le produit de symétrie des vibrations excitées dans la partie interdite du spectre doit avoir la représentation

b_1 (moment dirigé suivant l'axe z)
ou a_2 (moment dirigé suivant l'axe y).

Remarquons que l'excitation de vibrations dont le produit de symétrie est b_2 ne donne pas lieu à une transition optique dans le cas de la transition $^1B_1$ — $^1A_1$ du toluène.

Si l'interaction noyau-substituant est importante, la perturbation vibrationnelle est un effet du second ordre. L'augmentation de la probabilité de transition (intensité globale (*) du spectre) par perturbation vibrationnelle est toujours faible, tandis que la modification de la symétrie des charges électroniques provenant de l'interaction noyau-substituant peut augmenter considérablement l'intensité d'une transition interdite primitivement. Si l'interaction noyau-substituant est peu importante, l'intensité des bandes correspondant à la partie « interdite » est grande par rapport à celle des bandes appartenant à la partie « permise ». C'est ce que l'on observe pour le toluène : nous verrons que le spectre électronique de ce corps comporte à la fois une « structure interdite » et une « structure permise ».

III. *Structures de vibration.*

Les règles de sélection et le principe de Franck-Condon ([30]) permettent de prévoir théoriquement les structures de vibration qui se superposent à la transition purement électronique (bande O-O). Dans le cas du spectre d'émission du toluène, on peut ainsi donner les caractéristiques théoriques suivantes :

1) *Structure « permise ».*

— des progressions *o-n* (**) de vibrations totalement symétriques donnent naissance à des bandes de forte intensité relative.

— des séquences (O-O), ... (*n-n*) de vibrations non totalement symétriques donnent naissance à des bandes d'intensité moyenne.

— des changements de nombre pair de quanta de vibrations non totalement symétriques [c'est-à-dire du type (0-2), (1-3)...] donnent naissance à des bandes faibles.

— des changements simultanés du type (0-1; 0-1); (1-0; 1-0) des nombres quantiques de deux paires de vibrations non totalement symétriques donnent naissance à des bandes très faibles.

2) *Structure « interdite ».*

La structure interdite comporte d'abord des bandes *origines* c'est-à-dire des bandes où il y a excitation d'un nombre impair de vibrations non totalement

(*) Voir, par exemple, l'article de Sponer et Teller([30]) pour une analyse plus rigoureuse de l'effet de l'excitation de vibrations sur une transition électronique.

(*) L'intensité globale du spectre est la somme des intensités des deux parties : « interdite » et « permise ».

(**) Le premier chiffre se rapporte au nombre de quanta de vibration excités à l'état électronique supérieur; le second au nombre de quanta de vibration excités à l'état électronique fondamental.

symétriques dont le produit de symétrie est b_1 ou a_2. Le travail de HERZBERG et TELLER [31] sur le rôle des états électroniques excités dans la perturbation vibrationnelle permet de prévoir que les bandes pour lesquelles le moment de transition est dans la direction z (dans le plan de la molécule) seront plus intenses que celles où le moment de transition est suivant l'axe y (hors du plan de la molécule).

A ces *origines* de systèmes de bandes « interdites » se superposent la structure typique d'une transition permise (structure permise) telle que nous l'avons discutée plus haut.

D. Analyse du spectre et discussion des résultats.

I. *Considérations d'ordre général.*

— L'analyse que nous avons faite est en bon accord avec les résultats prévus théoriquement (voir la discussion précédente) par application des règles de sélection et du principe de FRANCK-CONDON.

— La transition électronique ayant un caractère autorisé, le spectre doit théoriquement avoir une plus grande intensité globale que celui du benzène. Il doit d'autre part être formé d'un nombre élevé de bandes correspondant à l'excitation de vibrations totalement symétriques. Son aspect doit donc être assez différent de celui du benzène. La comparaison des intensités globales est difficile lorsqu'il s'agit de spectres d'émission. Mais l'examen de notre spectre révèle une structure de bandes différente de celle que l'on obtient pour le benzène. C'est également ce qui avait été observé en absorption [19, 20] et en fluorescence [23]. Par contre le spectre d'émission obtenu par ASUNDI et PADHYE [21] semblerait, selon ces auteurs, en contradiction avec les prévisions théoriques. ASUNDI et PADHYE trouvent, en effet, que le spectre d'émission du toluène est moins intense que celui qu'ils avaient obtenu pour le benzène et que, d'autre part, les bandes correspondant à l'excitation d'un nombre élevé de quanta de vibrations totalement symétriques y sont peu nombreuses et floues. Les conclusions de ces auteurs ne nous semblent pas justifiées pour les raisons suivantes :

a) la probabilité de transition spectrale entre deux états électroniques donnés est indépendante de l'état de départ, elle sera la même pour l'absorption et pour l'émission. Or, dans les expériences en émission puisqu'on ne connaît pas le nombre de molécules à l'état de départ (état excité) la comparaison de probabilités de transition ne peut se faire par le rapport des intensités spectrales.

Le seul moyen d'étudier le rapport des probabilités de transition serait par comparaison des spectres d'*absorption* du toluène et du benzène dans des conditions de tension de vapeur et de température bien précises. Il existe des données à ce sujet, d'où il résulte que la probabilité de la transition $^1B_1 - {}^1A_1$ du toluène est effectivement plus grande que celle de la transition $^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ du benzène :

$$f(C_6H_5CH_3) = 3.10^{-3}, \; f(C_6H_6) = 1,6.10^{-3} \; (^8).$$

b) la non-observation de bandes correspondant à l'excitation de vibrations totalement symétriques de nombre quantique élevé proviendrait de l'intensité relativement grande du fond continu dans les expériences en émission d'ASUNDI et PADHYE.

D'autre part, le spectre que nous avons obtenu contient un certain nombre de bandes n'existant pas dans le spectre d'absorption et correspondant toutes à un nombre élevé de quanta de vibration à l'état fondamental, ce qui est en accord avec le fait que notre spectre est d'émission. En outre il contient un certain nombre de bandes faisant intervenir plusieurs vibrations à l'état excité, contrairement à ceux d'ASUNDI et PADHYE et de BASS, qui ne dépassaient pas dans l'échelle des nombres d'onde la bande 0-0 (37 475 cm^{-1}). Il y a bon accord pour ces bandes avec les valeurs correspondantes données par l'abrosption.

Enfin, nous avons mis en évidence pour 3 bandes seulement la *structure double* observée par SPONER pour l'ensemble du spectre d'absorption. Il est à remarquer que ces bandes (38 438 cm^{-1}; 38 407 cm^{-1}; 38 003 cm^{-1}) sont situées dans une région où le fond continu est peu intense. Il est probable que dans notre spectre la structure double n'est pas observée ailleurs, d'une part à cause de la présence d'un fond continu trop intense, d'autre part à cause d'une dispersion trop faible du spectrographe utilisé.

II. *Fréquences de vibration utilisées dans l'analyse du spectre.*

Nous nous sommes limités à l'étude des fréquences propres du cycle benzénique sans étudier les vibrations propres du groupement méthyle qui n'entrent pas en jeu dans une comparaison benzène-toluène.

Le tableau II fournit l'ensemble des fréquences observées à l'état fondamental et à l'état excité. Notre analyse confirme les valeurs attribuées dans les travaux précédents aux principaux modes de vibration. GARG [22], cependant, a analysé les bandes obtenues en émission en utilisant d'autres fréquences fondamentales de vibration, tant à l'état excité qu'à l'état fondamental. D'après cet auteur, la structure spatiale de la molécule d'une part, les résultats des spectres Raman, infrarouge, d'absorption ou d'émission d'autre part, sont en contradiction avec l'attribution de la symétrie C_{2v} à la molécule de toluène et correspondraient plutôt à une symétrie C_2. Toutes les transitions de vibration pourraient

donc apparaître. Nous ne pensons pas qu'une telle conclusion soit justifiée : les bandes obtenues par GARG peuvent être aisément analysées au moyen des fréquences que nous avons utilisées en nous basant sur une symétrie de type C_{2v}; par contre les modes de vibration proposés par GARG (dont certains appartiennent à la classe de symétrie b_2, interdite pour une molécule C_{2v}) ne permettent pas de faire une analyse satisfaisante de nos résultats ou de ceux obtenus par d'autres auteurs. Nous soulignerons plus loin un autre point de désaccord entre l'interprétation de GARG et la nôtre (mode de vibration 10*a*).

Les fréquences qui apparaissent dans notre système de bandes sont légèrement différentes de celles données par BASS. En particulier, nous pensons que la vibration 18*a* doit avoir pour fréquence à l'état fondamental 1 012 cm^{-1} et non 1 032 cm^{-1} comme le propose BASS; l'analyse du spectre d'émission faite à partir de cette valeur est tout à fait satisfaisante et vaut également pour le spectre de fluorescence, ainsi que le met en évidence le tableau I.

De façon générale, l'accord entre les différents spectres est excellent pour les vibrations les plus actives, c'est-à-dire pour les vibrations totalement symétriques (a_1) et la vibration 6*b* (symétrie b_1). Les valeurs relatives des intensités concordent exactement, compte tenu du fait que les vibrations apparaissent toujours en émission et fluorescence de façon plus intense dans l'état fondamental que dans l'état excité.

Notre spectre met en évidence de façon certaine la vibration 16*a* non observée en absorption et émission, mais signalée par BASS en fluorescence. La fréquence fondamentale correspondante est de 405 cm^{-1} (407 cm^{-1} pour BASS). Cette vibration provient de la vibration dégénérée e_u^+(— 404; + 243) du benzène qui est à l'origine de la séquence — 161. Nous verrons au cours de la discussion de la séquence — 178 du toluène qu'il est possible de faire jouer à la vibration 16*a* du toluène un rôle analogue à celui de e_u^+ du benzène, à condition de lui attribuer 227 cm^{-1} comme fréquence à l'état électronique excité. Il existe en effet plusieurs bandes de notre spectre qui peuvent être interprétées à l'aide de cette dernière valeur. Nous reviendrons ultérieurement sur l'intensité de cette vibration anormalement élevée pour sa classe de symétrie a_2.

Nous avons également relevé la présence de la vibration 18*b* (symétrie b_1) à laquelle nous avons attribué la fréquence 340 cm^{-1} à l'état fondamental. Notons que cette valeur est celle trouvée par PITZER et SCOTT [14] en Raman et que MASAKI [32] a observé en UV une fréquence de 334 cm^{-1} qu'il a fait correspondre à ce mode de vibration. On trouve cette fréquence à l'état simple (bande située à 37 135 cm^{-1}) et combinée à d'autres vibrations; il y a bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales des nombres d'onde et les valeurs des intensités sont tout à fait satisfaisantes. Si l'on suppose que 18*b* est à l'origine de la séquence — 59 (voir discussion dans le paragraphe suivant), il faut attribuer la valeur 281 cm^{-1} à la fréquence dans l'état excité. Il existe effectivement dans notre spectre plusieurs bandes de faible intensité qui peuvent être analysées à partir de cette valeur.

BASS a indiqué la présence possible, dans le spectre de fluorescence, de nombreuses vibrations non totalement symétriques. Notre analyse fait apparaître uniquement les vibrations 17*a* et 17*b* de fréquences respectives à l'état fondamental 988 et 886 cm^{-1}; mais les attributions qui font intervenir ces valeurs sont des plus douteuses et les bandes correspondantes peuvent être interprétées à l'aide de combinaisons de vibrations plus actives.

MATSEN, ainsi que BASS, ont observé certaines bandes pour lesquelles leurs attributions font intervenir un quantum d'une vibration de fréquence 845 cm^{-1}. Cette fréquence est celle de la vibration 10*a*, qui est de symétrie a_2, donc donnant lieu théoriquement à des bandes de faible intensité si la symétrie de la molécule est C_{2v}.

Étant donnée l'importance apparente de cette fréquence dans son spectre de fluorescence, BASS a suggéré qu'il s'agissait plutôt d'une vibration totalement symétrique. GARG [28], reprenant cette hypothèse, en conclut que si l'on suppose que cette vibration provient de la vibration dégénérée e_g^+ (— 849; + 585) du benzène, il faut nécessairement attribuer une symétrie C_2 au toluène. L'absence totale de la bande 0-845 dans notre spectre d'émission ne permet pas de confirmer cette hypothèse. Toutefois il y a lieu de faire les remarques suivantes, étant donnée l'importance de la question de la symétrie de la molécule :

a) Les données infrarouge et Raman, y compris les données de la polarisation des raies Raman, excluent l'attribution de la fréquence 845 cm^{-1} à une vibration totalement symétrique. Elle serait bien de symétrie a_2.

b) Il existe une autre interprétation pour l'apparition d'une fréquence 845 cm^{-1}; celle d'une combinaison — 785 — 59 = — 844 totalement symétrique qui permet d'analyser les bandes correspondantes de façon satisfaisante.

Nous pensons donc qu'il n'y a pas lieu de douter de la symétrie effective C_{2v} de la molécule de toluène à l'état gazeux.

III. *Différences de fréquence.*

L'importance des séquences — 59 et — 178 a conduit plusieurs auteurs [19, 20] à penser qu'il s'agit

d'une transition 1 → 1 de vibration de basse fréquence. Mais aucune étude approfondie n'en a été faite jusqu'à présent. Nous en avons suggéré une interprétation en comparant le spectre du toluène et les spectres d'absorption des dérivés monohalogénés pour lesquels existent des différences de fréquence analogues. Nous reviendrons plus en détail, dans un prochain article, sur cette comparaison et nous nous contenterons d'exposer ici les résultats auxquels nous avons été conduits.

Séquence — 178. Cette valeur étant peu différente de la séquence — 161 observée pour le benzène, plusieurs auteurs ([19, 20]) ont suggéré que ces transitions étaient dues, dans les deux molécules, à des mécanismes analogues, mais sans arriver à une conclusion certaine.

La vibration e_u^+ (— 404; + 243) du benzène donne naissance dans le toluène aux deux vibrations 16*a* et 16*b* de symétries respectives a_2 et b_2. Les fréquences Raman correspondantes sont, dans l'ordre, 405 cm^{-1} et 467 cm^{-1}, la vibration de type a_2 étant peu effectuée par la substitution. Il ne semble pas que — 178 soit due à la transition 1 → 1 de 16*b*, aucune des deux fréquences (— 467; + 289) n'apparaissant en combinaison avec des vibrations de symétrie convenable. De plus l'intensité de telles bandes, à priori faible (symétrie b_2), rend difficile l'explication du renforcement considérable de la séquence 1 → 1. Par contre, nous avons vu plus haut qu'il existe des bandes que l'on peut analyser en utilisant les fréquences (— 405; + 227) attribuées à 16*a*.

Cette interprétation devrait d'ailleurs être valable pour les autres dérivés monosubstitués du benzène et il semble qu'elle soit en accord avec les résultats existant pour le monodeutérobenzène et pour les dérivés halogénés. Mais une conclusion définitive demanderait une meilleure connaissance des données spectroscopiques (fréquences et modes de vibration) pour ces composés.

Séquence — 59. Cette valeur étant peut différente de — 514 + 456, Matsen ([19]) a suggéré de considérer cette séquence comme provenant de la transition 1 → 1 de la vibration totalement symétrique 6*a*. Mais cette interprétation est douteuse : on devrait s'attendre, étant donnée la similitude des modes e_g^+ du benzène, et (6*a*,6*b*) du toluène, à voir apparaître la séquence correspondante dans le cas du benzène, ce qui n'est pas vérifié. D'autre part, étant donnée l'importance du mode de vibration 6*b* (-620; + 528), on devrait retrouver la différence de fréquence — 92 correspondante. En fait, on observe cette combinaison, mais les bandes ainsi analysées sont moins nombreuses que celles provenant de — 59, et d'intensité infé-rieure. Il semble difficile, dans ce cas, de dire qu'il s'agit véritablement d'une séquence plutôt que d'une simple combinaison. Enfin, dans tous les autres dérivés monohalogénés du benzène, il y a désaccord total entre les séquences voisines de 60 cm^{-1} que l'on observe et les différences de fréquence des vibrations totalement symétriques 6*a*.

Nous avons repris l'hypothèse émise par Sponer et Wollman pour le chlorobenzène ([33]), qui supposent que l'intensité de cette transition 1 → 1 implique nécessairement de très faibles fréquences de vibration. La fréquence la plus basse observée en Raman pour le toluène est 216 cm^{-1}. Elle est attribuée à une vibration b_2, donc difficilement observable. Nous n'avons pu mettre en évidence aucune bande faisant intervenir des fréquences — 216 ou + 157 (— 216 + 157 = — 59). La vibration de fréquence immédiatement supérieure est une b_1 de fréquence Raman 340. Nous avons vu précédemment qu'il existe effectivement des bandes correspondant à — 340 et + 281 et que, par suite, on peut considérer — 59 comme due à ce mode de vibration. La comparaison avec les spectres des dérivés monohalogénés n'apporte aucune contradiction à cette interprétation possible, mais elle ne permet cependant pas d'aboutir à une conclusion certaine, les corrélations entre les différents modes de vibration pour les diverses molécules étant encore mal connues.

IV. *Comparaison avec le spectre d'émission du benzène.*

Nous avons déjà indiqué que la *différence* essentielle entre les deux spectres du toluène et du benzène provient du fait que la transition électronique mise en cause est *autorisée* pour le premier et *interdite* pour le second.

En fait, certains traits caractéristiques du benzène ([12]) se retrouvent dans le toluène. Il est intéressant d'établir les *analogies* qui existent entre les deux spectres d'émission et de voir comment l'on passe du benzène au toluène, compte tenu de la transformation de la symétrie D_{6h} en symétrie C_{2v}.

a) *Comparaison des modes de vibrations actives en émission.*

De façon générale (tableau IV), les vibrations actives dans le toluène correspondent à des vibrations actives pour le benzène. On peut faire plusieurs remarques en ce qui concerne leur importance relative, et établir une classification.

1. *Vibrations jouant un rôle analogue dans les deux molécules.* — Dans cette catégorie rentrent les modes de vibration *les plus actifs*, aussi bien de la molécule de toluène que celle de benzène, ce qui montre que la perturbation apportée par le grou-

pement — CH_3 n'est pas suffisante pour détruire les caractéristiques essentielles du benzène.

A la vibration dégénérée e^+_g du benzène (— 606; + 521) qui autorise la transition électronique A_{1g} — B_{2u} correspondent les vibrations 6*a* (— 514; + 456) et 6*b*(620; + 528) du toluène, qui apparaissent toutes deux dans un grand nombre de bandes intenses. L'importance de ces vibrations souligne le rôle de perturbation de la fonction d'onde électronique joué par e_g^+ du benzène et la modification relativement peu importante apportée à la symétrie du benzène par le substituant en ce qui concerne la structure générale du spectre électronique. On retrouve d'ailleurs des vibrations analogues chez tous les dérivés monosubstitués.

TABLEAU IV

Système de bandes dans le toluène et dans le benzène.

Système	Benzène	Système	Toluène
A	0 + 521 + 923 p' — 992 p'' — 161 s	Aα	0 + 456 + 932 p' — 1003 p'' — 178 s
		Aβ	0 + 528 + 932 p' — 1003 p'' — 178 s
B	0 — 606 + 923 p' — 992 p'' — 161 s	Bα	0 — 514 + 932 p' — 1003 p'' — 178 s
		Bβ	0 — 620 + 932 p' — 1003 p'' — 178 s
C	0 + 2×521 — 608 — 992 p''	Cα	0 + 2×456 — 514 — 1003 p''
		Cβ	0 + 2×528 — 620 — 1003 p''
		Cγ	0 + 2×456 — 620 — 1003 p''
		Cδ	0 + 2×528 — 514 — 1003 p''
		Cε	0 + 456 + 528 — 514 — 1003 p''
		Cη	0 + 456 + 528 — 620 — 1003 p''
D	0 + 521 — 2×608 + 923 p' — 992 p'' — 161 s	Dα	0 + 456 — 2×514 + 932 p' — 1003 p'' — 178s
		Dβ	0 + 528 — 2×620 + 932 p' — 1003 p'' — 178 s
		Dγ	0 + 456 — 2×620 + 932 p' — 1003 p'' — 178 s
		Dδ	0 + 528 — 2×514 + 923 p' — 1003 p'' — 178 s
		Dε	0 + 456 — 514 — 620 — 932 p' — 1003 p'' — 178 s
		Dη	0 + 528 — 514 — 620 + 932 p' — 1003 p'' — 178 s
I	0 + 2×243	Iα	0 + 2×227
J	— 161 s	J	— 178 s
Q	0 — 3055 + 923 p' — 992 p'' — 161 s	Qα	0 — 1212 + 932 p' — 1003 p'' — 178 s
U	0 — 2×608	Uα	0 — 2×514
		Uβ	0 — 2×620
		Uγ	0 — 514 — 620
V	0 + 521 — 608	Vα	0 + 456 — 514
		Vβ	0 + 528 — 620
		Vγ	0 + 456 — 620
		Vδ	0 + 528 — 514
θ	0 — 608 — 2×1016 — 982 p'' — 161 s	θα	0 — 514 — 2×785 — 1003 p'' — 178 s
		θβ	0 — 620 — 2×785 — 1003 p'' — 178 s
Λ	0 — 2×3055 — 161 s	Λα	0 — 2×1212 — 178 s
π	0 — 608 — 2×3055	πα	0 — 514 — 2×1212
		πβ	0 — 620 — 2×1212

La notation employée pour le benzène est celle de GARFORTH et INGOLD (13), reprise récemment par LEACH (12) : p' se réfère au nombre quantique de la vibration 1 à l'état excité ; p'' se réfère au nombre quantique de la même vibration à l'état fondamental ; *s* se rapporte au nombre quantique de vibration associé à la séquence — 161.

Nous avons employé une notation analogue pour le toluène, en désignant par une lettre grecque les différentes bandes obtenues à partir d'une même vibration dégénérée du benzène.

La vibration 1 (— 1 003; + 932) du toluène est caractéristique de la « dilatation » du cycle. Il n'est donc pas étonnant qu'elle se retrouve de façon analogue dans les spectres du benzène et de tous les dérivés monosubstitués.

La vibration 3 055 du benzène est relativement peu importante, et il ne lui correspond pas de fréquence dans l'état excité. On retrouve ces propriétés dans le cas du toluène, chez lequel la vibration totalement symétrique correspondante apparaît seule et moins fréquemment à l'état fondamental qu'à l'état excité : *vibration* 7*a* (— 1212; + 1189).

Enfin, nous avons vu que l'on peut faire correspondre à la vibration dégénérée e_u^+(— 404; + 243) du benzène, *une vibration* a_2 (— 405; + 227) du toluène. Mais si l'importance de la séquence — 178 est du même ordre que celle de la séquence — 161 du benzène, la vibration a_2 elle-même se rencontre moins fréquemment que la vibration correspondante du benzène, et il n'apparaît pas la vibration b_2 à laquelle e_u^+ devrait également donner naissance pour le toluène. Ceci est en accord avec la symétrie C_{2v} du toluène. On peut donc considérer que ce mode de vibration présente un caractère double : par sa nature même il est caractéristique du changement de symétrie survenu dans la molécule, tandis qu'il rapproche le toluène du benzène par la séquence à laquelle il donne naissance.

2. *Vibrations prédominantes dans le toluène.* — A part la vibration 9*a* (— 1 176; —) peu importante, et les fréquences douteuses 17*a* (— 988; —) et 17*b* (— 886; —), deux modes seulement de vibration paraissent être vraiment caractéristiques du toluène.

La *vibration* 12(— 785; + 751) caractéristique de la liaison C — CH_3 apparaît de façon intense. Il est tout à fait normal que la présence d'un substituant favorise l'excitation d'un tel mode de vibration, actif cependant dans le cas du benzène, mais de façon beaucoup moins importante. Il se retrouve d'ailleurs chez tous les dérivés monosubstitués.

Les 2 *vibrations* 18*a* et 18*b* proviennent de e_u^- du benzène, inactive en émission. La première 18*a* (— 1 012; + 964) donne naissance à des bandes intenses. Nous avons supposé que la seconde, 18*b* (— 340; + 281) est responsable de la séquence — 59 du toluène, pour laquelle il n'existe aucune analogue dans le benzène.

3. *Vibrations prédominantes dans le benzène.* — Les vibrations qui sont plus importantes dans le benzène que dans le toluène se trouvent en général excitées à des nombres de quanta peu élevés dans le benzène, c'est-à-dire sont en général peu actives.

Notons en particulier que la vibration — 1 600 du benzène, qui n'apparaît que sous forme d'un seul quantum, et pour laquelle un phénomène de résonance de Fermi augmente l'intensité des bandes qui lui correspondent, ne se retrouve pas dans le toluène.

b) *Comparaison des systèmes de bandes.*

Nous avons cherché si la classification que l'on a pu faire [12] des bandes du spectre d'émission du benzène subsiste, en partie tout au moins, dans le spectre du toluène. Il est évident que toutes les bandes du toluène ne peuvent être ainsi classées puisque les règles de sélection autorisent certaines vibrations interdites pour une molécule de symétrie D_{6h}. D'autre part, il existe des vibrations du benzène qui ne se retrouvent pas dans le toluène.

TABLEAU V

Bandes analogues du benzène et du toluène.

Bandes	Benzène [12]	Toluène					
		α	β	ν	δ	ε	η
—	—	—	—	—	—	—	—
A_0^0	2	8	8				
A_0^1	2	3					
A_{-1}^0	6	5					
A_{-1}^1	7	3					
A_{-2}^0	1		3				
B_0^0	10	6	5				
B_0^1	8	3	6				
B_{-1}^0	10	4	2				
B_{1-1}^0	1	3					
C_0^0	1	4*		3	3	3*	
D_0^0	7	4*	3	?		3*	
D_0^1	7	3*				3*	
I_0^0	0						
J_0^1	0	6					
J_0^2	—	4					
Q_0^0	2	5					
Q_0^1	0	4					
Q_1^0		5					
Q_1^1		3					
U_0^0	1	4		3			
V_0^0	0	6	5	5	5		
Θ_0^0	2						
Λ_0^0	1						
Π_0^0	0						

Pour chaque bande, p' est indiqué par des indices inférieurs positifs; p'' par des indices inférieurs négatifs et s par des indices supérieurs. Les différents chiffres représentent les valeurs des intensités pour chaque bande du benzène et pour les bandes correspondantes α, β, γ'... du toluène. Les bandes marquées * peuvent être interprétées en faisant intervenir d'autres fréquences de vibration.

Le tableau IV a été établi en tenant compte du dédoublement des modes de vibration dégénérés au passage de D_{6h} à C_{2v} et en faisant toutes les combinaisons possibles qui en résultent. Le tableau V indique pour chaque système quelles sont les bandes

observées. Cette nouvelle comparaison souligne encore le caractère du spectre du toluène :

L'analogie avec le benzène est mise en évidence par le fait que la plupart des bandes appartiennent aux systèmes A — B — C — D, contruits à partir des vibrations 6 (— 606 ; + 521) et 1 (— 992 ; + 923). Elle est également soulignée par l'intensité des quatre composantes du système V qui peut paraître anormale si l'on tient compte des différentes symétries qu'elles font intervenir.

Par contre, l'intensité des bandes A — B — C — D est relativement plus faible dans le toluène que dans le benzène. Dans le benzène, ces bandes sont construites à partir de la vibration dégénérée (— 606 ; + 521) non totalement symétrique. Dans le toluène, il y a dédoublement de cette vibration ; d'où apparition dans chacun des systèmes A — B — C — D de deux parties : l'une α, provenant de l'excitation de vibrations totalement symétriques, et qui va, par conséquent être formée de bandes intenses ; l'autre β, provenant de l'excitation de vibrations non totalement symétriques et contenant, par suite, des bandes moins intenses.

BIBLIOGRAPHIE

(1) INGOLD. — *Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Bell* (London), 1953.
(2) B. et A. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la Chimie Organique*, Masson, 1952.
(3) INGOLD. — *J. Chimie Phys.*, 1956, **53**, 472.
(4) SKLAR. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 984.
(5) MATSEN. — *J. A. C. S.*, 1950, **72**, 5243.
(6) HERZFELD. — *Chem. Revs.*, 1947, **41**, 233.
(7) RAMAMURTY. — *Ind. J. Phys.*, 1954, **28**, 325.
(8) SPONER et LOWE. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1949, **39**, 840.
(9) PLATT. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 263.
(10) NAGAKURA et TANAKA. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 236, et seq.
(11) ASUNDI et PADHYE. — *Ind. J. Phys.*, 1949, **23**, 199.
(12) LEACH. — *Thèse*, Paris 1953 ; *J. Chimie. Phys.*, 1954, **51**, 556 ; *ibid*, 1955, **52**, 12.
(13) INGOLD et Al. — *J. Chem. Soc.*, 912 et seq. (1936) ; *ibid.*, 222, (1946), *ibid.*, 406, (1948).
(14) PITZER et SCOTT. — *J. A. C. S.*, 1943, **65**, 803.
(15) KOHLRAUSCH et WITTEK. — *Monats. für. chem.*, 1941, **74**, 1.
(16) CHOPPIN *et al.* — *Naval Research Contract N. R.* 055-083 *Task order I. Louisiana State University*, août 1951.
(17) SAVARD. — *Ann. Chimie*, 1929, **11**, 287.
(18) SPONER. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 672.
(19) GINSBURG, MATSEN et ROBERTSON. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 511.
(20) ASUNDI et PADHYE. — *Ind. J. Phys.*, 1949, **23**, 331.
(21) ASUNDI et PADYHE. — *Ind. J. Phys.*, 1949, **23**, 339.
(22) GARG. — *J. Sci. Ind. Res.*, 1954, **13 B**, 151.
(23) BASS. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1403.
(24) GARG. — *J. Sci. Ind. Res.*, 1952, **11 B**, 200.
(25) SCHÜLER et REINEBECK. — *Z. für Naturforschung.*, 1950. **5a**, 448.
(26) SCHÜLER, REINEBECK et KÖBERLE. — *Z. für Naturforschung*, 1952, **7a**, 421,
(27) SCHÜLER et MICHEL. — *Z. fur Naturforschung* 1955, **10a**, 459.
(28) GARG. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1907.
(29) HERZBERG. — *Infra-red and Raman Spectra of Polyatomic molecules*. D. van Nostrand, New-York 1945.
(30) SPONER et TELLER. — *Rev. Mod. Phys.*, 1941, **13**, 75.
(31) HERZBERG et TELLER. — *Z. für Physik. Chemie* **B 21**, 1933, 410.
(32) MASAKI. — *Bull. Chem. Soc.*, Japan 1936, **11**, 346.
(33) SPONER et WOLLMAN. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 816.

N° 30. — DÉTERMINATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE CONSTANTES D'ASSOCIATION DE COMPLEXES " DONNEUR " — " ACCEPTEUR " DE PROTONS :

I. — Complexes formés entre le pyrrole ou le phénol et quelques accepteurs de protons (*)

par Nelson FUSON(**), Paul PINEAU et Marie-Louise JOSIEN

[*Centre de Physico-Chimie Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

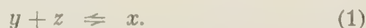
(*Manuscrit reçu le* 3.2.58.)

SOMMAIRE

La mesure quantitative de l'absorption ν(XH) d'un donneur de protons dissous dans un solvant inerte en présence d'un accepteur permet la détermination de la constante d'association du complexe formé. Les valeurs des constantes ont été obtenues, en tenant compte de l'association donneur-donneur, pour les complexes formés entre le pyrrole ou le phénol et les accepteurs suivants : chlorobenzène, benzène, mésitylène, hexaméthylbenzène, et pyridine. Une relation entre ces valeurs et les déplacements des bandes ν(XH) est discutée.

I. — INTRODUCTION

Quand un « donneur » de protons y est mis en présence d'un « accepteur » de protons z dans un solvant inerte, un complexe moléculaire x peut se former entre les molécules du donneur et celles de l'accepteur. Pour un complexe du type 1-1, la réaction d'équilibre s'écrit :



$$y + z \rightleftharpoons x. \quad (1)$$

La loi d'action de masse conduit à

$$a_x/a_y a_z = \text{constante} \quad (2)$$

(a_x, a_y, a_z : activités des différents constituants).

Pour des solutions diluées, la constante d'association K, constante de l'équilibre (1) peut être définie par :

$$K = C_x/C_y C_z \quad (3)$$

(C_x, C_y, C_z : concentrations, en molécules par litre, des différents constituants considérés à l'équilibre).

La spectroscopie infrarouge, qui est l'une des méthodes permettant la mesure expérimentale des concentrations C_x, C_y, C_z est fréquemment utilisée pour la détermination de la constante K d'un complexe moléculaire. Elle a été appliquée non seulement à l'étude de dimères et de polymères formés entre molécules identiques ([1,2]), mais aussi, par plusieurs auteurs, à un nombre croissant de complexes formés entre molécules différentes ([3] à [7]). Alors que ces derniers auteurs avaient limité leur étude à des complexes relativement forts, quelques articles récents concernent des complexes plus faibles ([8] à [10]).

Le présent article comprend l'exposé d'une méthode applicable à la plupart des complexes du type 1-1 étudiés par spectroscopie infrarouge, ainsi que les résultats que nous avons obtenus pour les complexes faibles formés entre le pyrrole ou le phénol, donneurs de protons, et plusieurs composés aromatiques simples, accepteurs de protons.

II. — MÉTHODE

Les spectres infrarouges de solutions ternaires d'un donneur de protons, d'un accepteur de protons et d'un solvant inerte, peuvent présenter trois bandes d'absorption de vibration de valence ν(XH) attribuables aux vibrateurs XH des molécules du donneur libre ou associé ; une bande fine, de fréquence supérieure, correspond aux vibrateurs XH des molécules du donneur libre, deux bandes larges, de

(*) Des résultats préliminaires de cette étude ont été exposés aux Congrès de Fribourg, Juillet 1957, et de Ljubljana, Août 1957 (Comptes rendus du « Symposium sur la liaison hydrogène, Ljubljana », sous presse).

(**) Professeur Associé à la Faculté des Sciences de Bordeaux, en congé de Fisk University, Nashville, Tennessee, U.S.A.

fréquences inférieures, aux vibrateurs XH des complexes donneur-accepteur et des complexes donneur-donneur. La position relative de la bande du donneur libre et des bandes du donneur associé dépend de la nature des corps étudiés. Pour des solutions diluées, la bande d'absorption du donneur associé avec lui-

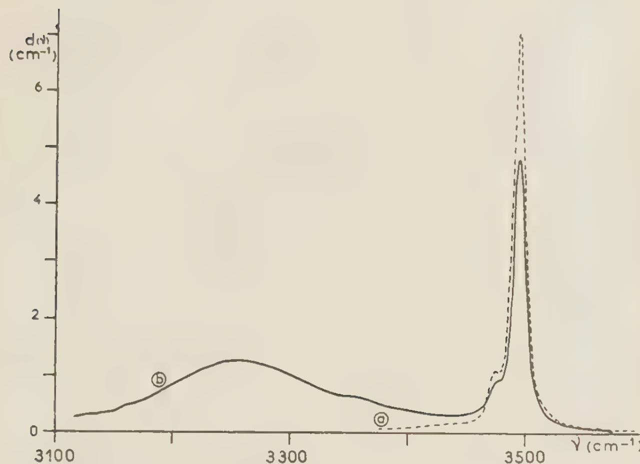


Fig. 1. — Spectres du pyrrole et du complexe pyrrole-pyridine.

a) pyrrole (0,03 mol./l.) dans CCl_4;
b) pyrrole (0,03 mol./l.) + pyridine (0,20 mol /l.) dans CCl_4.

Les bandes à 3495 cm^{-1} et 3250 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrateurs NH du pyrrole monomère et à ceux du complexe pyrrole-pyridine (longueur de cellule 0,12 cm).

même est généralement trop faible pour être observée (*). Nous envisageons donc ici l'existence de deux bandes seulement (voir par exemple la figure 1).

Les concentrations C_x, C_y, C_z des différents composés en solution sont déterminées à partir des intensités de ces bandes d'absorption; les intensités sont fréquemment mesurées au maximum, de nombre d'onde ν_o, de la bande libre.

La densité optique totale par unité de longueur $d(\nu_o)$ (**), correspondant à l'absorption, pour le nombre d'onde ν_o, du vibrateur XH du donneur de concentration initiale C^o_y dissous en présence d'un accepteur de concentration initiale C^o_z dans un solvant inerte, est telle que :

$$d(\nu_o) = d_y(\nu_o) + d_x(\nu_o). \qquad (4)$$

(*) Il est important de noter que s'il y a association du donneur avec lui-même, cette association persiste, même pour des solutions très diluées, lorsque la bande correspondante n'est plus observable.

(**) $d(\nu) = [\log_{10} (To/T)\nu]/l$, où To et T sont les intensités apparentes des radiations incidentes et transmises, lorsque le spectromètre est réglé sur un nombre d'onde ν, et l est la longueur de la cellule.

Dans cette relation, valable pour n'importe quel nombre d'onde ν, $d_y(\nu_o)$ est la fraction de $d(\nu_o)$ due

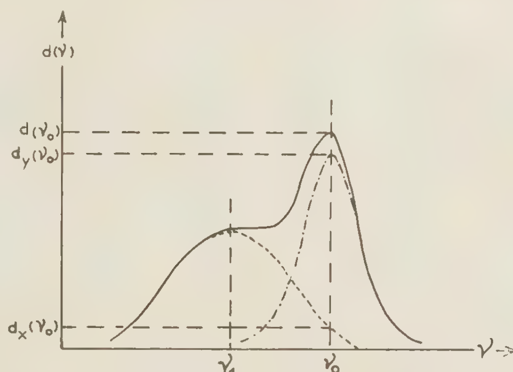
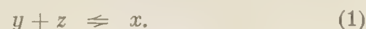


Fig. 2. — Résolution graphique des deux bandes d'absorption ν(XH) lorsqu'elles se recouvrent partiellement. Les nombres d'ondes ν_0 et ν_1 correspondent respectivement aux maxima de la bande du donneur libre et de celle du complexe donneur-accepteur.

uniquement à l'absorption des molécules libres du donneur, et $d_x(\nu_o)$ est la fraction de $d(\nu_o)$ due à l'absorption des complexes donneur-accepteur (voir fig. 2).

A. — Cas où les molécules du donneur ne s'associent pas entre elles.

Lorsque les molécules du donneur ne s'associent pas entre elles, il n'y a qu'une réaction d'équilibre :



$$y + z \rightleftharpoons x. \qquad (1)$$

Par suite les deux relations auxiliaires suivantes sont vérifiées :

$$C^0_z = C_z + C_x, \qquad (5)$$
$$C^0_y = C_y + C_x. \qquad (6)$$

La densité optique $d_x(\nu_o)$ est négligeable devant $d_y(\nu_o)$ dans l'équation (4), si la bande du donneur libre est suffisamment séparée de la bande du donneur associé à l'accepteur. La concentration C_y peut alors être calculée à partir de la mesure expérimentale de $d_y(\nu_o)$ en appliquant la loi de Beer Lambert (*).

$$d(\nu_o) = d_y(\nu_o) = \varepsilon^a_y(\nu_o) C_y, \qquad (7)$$

(*) Lorsque le pouvoir de résolution du spectromètre est suffisant, ou lorsque les concentrations des solutions ne varient que dans un petit intervalle, la loi de Beer-Lambert peut s'écrire [11] :

$$\log_{10} (To/T)(\nu) = \varepsilon^a(\nu) C l,$$

avec $\varepsilon^a(\nu)$: coefficient d'extinction moléculaire apparent pour le nombre d'onde ν d'un soluté de concentration C. Nos notations permettent d'écrire cette loi sous la forme générale :

$$d(\nu) = \varepsilon^a(\nu)\, C.$$

$\varepsilon^a{}_y\,(\nu_o)$ étant défini comme :

$$\varepsilon^a{}_y(\nu_o) = \underset{C^0{}_y \to 0}{\text{limite}}\ [d_y(\nu_o)/C^0{}_y],(*) \qquad (8)$$

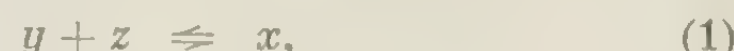
$d_y(\nu_o)$: densité optique correspondant à une solution binaire de concentration $C^o{}_y$ en donneur dissous seul dans un solvant inerte. La concentration C_y étant ainsi déterminée, les concentrations C_x et C_z sont calculées à l'aide des équations (5) et (6), et la constante K est ensuite obtenue à l'aide de l'équation (3).

La fraction $d_x(\nu_o)$ de la densité optique totale $d(\nu_o)$ n'est plus négligeable lorsque la bande du donneur libre est très proche de la bande du donneur associé à l'accepteur, ou lorsque cette dernière bande est suffisamment intense pour que ses « ailes » s'étendent vers les hautes fréquences, au-delà du nombre d'onde ν_o. La valeur $d_x(\nu_o)$ peut cependant être évaluée graphiquement (fig. 2) d'une façon approchée, à partir de l'enveloppe expérimentale des deux bandes, en tenant compte de la symétrie de ces bandes. On calcule $d_y(\nu_o)$ à l'aide de l'équation (4) et K est ensuite déterminé comme précédemment.

Lorsque la fraction $d_x(\nu_o)$ est importante, la détermination de $d_y(\nu_o)$ n'est pas suffisamment précise pour permettre le calcul de K. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser une méthode différente, indépendante du recouvrement des deux bandes, exposée dans la partie II de cet article ([12]).

B — Cas où les molécules du donneur s'associent entre elles.

La plupart des composés, ayant le caractère de donneur de protons, s'associent notablement avec eux-mêmes; nous avons déjà noté que cette association demeure pour des solutions très diluées. Lorsqu'un tel donneur est dissous en présence d'un accepteur dans un solvant inerte, il y a formation de complexes que nous supposons être du type 1-1, entre molécules du donneur et de l'accepteur, et de polymères d'ordre quelconque n entre molécules du donneur; il existe donc deux sortes d'équilibre :



$$y + z \rightleftharpoons x, \qquad (1)$$



$$y + y^{n-1} \rightleftharpoons y^n,\ n = 1, 2, 3 \ldots\ldots \qquad (9)$$

La relation auxiliaire (5) est encore vérifiée

$$C^0{}_z = C_z + C_x, \qquad (5)$$

(*) $\varepsilon^a{}_y(\nu_0)$ peut être calculé à partir de sa définition. Les densités optiques $d_y(\nu_0)$ sont mesurées pour une série de solutions binaires de diverses concentrations $C^0{}_y$ en donneur dissous seul dans un solvant inerte en maintenant constant le produit $C^0{}_y l$). Les différentes valeurs $d_y(\nu_0)/C^0{}_y$ sont portées en fonction des $C^0{}_y$, et par extrapolation on obtient graphiquement $\varepsilon^a{}_y(\nu_0)$ sur l'axe $C_y{}^0 = 0$.

et de plus

$$C^0{}_y = C_y' + C_x, \qquad (10)$$

avec

$$C_y' = C_y + 2C_{2y} + 3C_{3y} + \ldots\ldots + nC_{ny} \qquad (11)$$

(C_{2y}, C_{3y}, ... C_{ny} : concentrations en dimères, trimères, etc).

Lorsque les deux bandes d'absorption sont nettement séparées, la détermination de C_y peut être effectuée comme précédemment à partir de la mesure expérimentale de $d_y(\nu_o)$. La concentration C_x, donnée théoriquement par les expressions (10) et (11) peut être obtenue graphiquement de la manière suivante (*).

La bande d'absorption de vibration de valence X-H du donneur libre est obtenue expérimentalement pour une série de solutions de diverses concentrations initiales $C^o{}_y$ en donneur dissous seul dans un solvant inerte. Dans ce cas, puisqu'il n'y a pas formation de complexes donneur-accepteur, $C_x = 0$, et $C^o{}_y = C'_y$ [voir équation (10)]. Les densités optiques $d_y(\nu_o)$, mesurées sur chacun des spectres, sont portées en fonction des concentrations C'_y (fig. 3). Sur

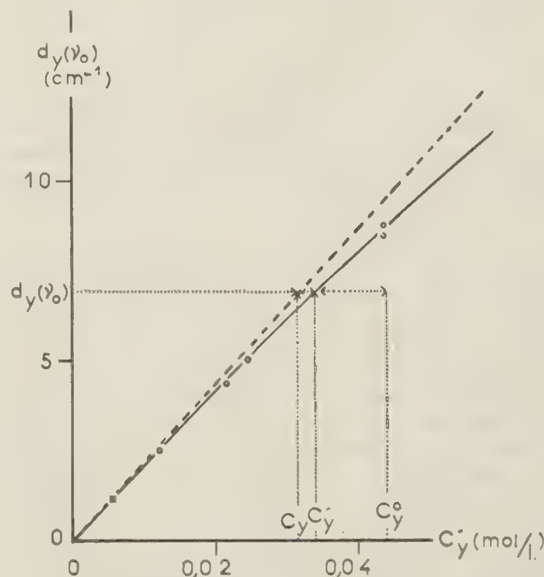


Fig. 3. — Graphique utilisé pour tenir compte de l'association donneur-donneur. La courbe continue représente les variations de $d_y(\nu_o)$ en fonction de la concentration initiale C'_y du donneur dissous seul dans le solvant; la droite en pointillés est tangente à la courbe et a pour pente $\varepsilon^a{}_y(\nu_0)$. Ce graphique a été obtenu à l'aide de différentes solutions de phénol dissous dans le CCl_4.

ce graphique, on trace la droite de pente $\varepsilon^a{}_y(\nu_o)$ passant par l'origine; la courbe est tangente à cette

(*) Notre méthode a certains points communs avec celle indiquée par WIDOM, PHILIPPE et HOBBS ([7]).

TABLEAU I

Constantes d'association des complexes du phénol.

Accepteur	$d(\nu_0)$ cm^{-1}	$d_y(\nu_0)$ cm^{-1}	l cm	C^0_y mol./l.	C^0_z mol./l.	C_x mol./l.	C_y mol./l.	C_z mol./l.	K l./mol.
Chlorobenzène	8,70	8,70	0,065	0,0435	0,0	0,000	0,0395	0,00	—
	7,55	7,25	0,065	0,0435	0,8	0,073	0,0330	0,79^0	0,28
	7,00	6,60	0,065	0,0435	1,2	0,0105	0,0310	1,19^0	0,30
	6,20	5,55	0,065	0,0435	2,0	0,0157	0,0253	1,98^5	0,31
Benzène	8,85	8,8^5	0,060	0,044	0,0	0,000	0,040	0,00	—
	7,5^0	7,4	0,060	0,044	0,6	0,0074	0,033^7	0,59^5	0,37
	7,1^0	6,9	0,060	0,044	0,9	0,0100	0,031^5	0,89^0	0,36
	6,3^5	6,0	0,060	0,044	1,5	0,0147	0,027^3	1,48^5	0,37
Mésitylène	9,0	9,0	0,060	0,045	0,00	0,000	0,041	0,00	—
	7,9^5	7,9^5	0,060	0,045	0,25	0,005^0	0,036^5	0,24^5	0,56
	7,3^0	7,3^0	0,060	0,045	0,50	0,009^0	0,033	0,49^1	0,55
	6,5^5	6,5^5	0,060	0,045	0,75	0,0130	0,030	0,73^1	0,59
	5,8^0	5,8	0,060	0,045	1,00	0,016^5	0,026^5	0,98^4	0,63
Hexaméthylbenzène	8,6^0	8,6^0	0,065	0,043	0,00	0,00	0,0395	0,00	—
	7,1	7,1	0,065	0,043	0,30	0,008^0	0,032^0	0,29	0,86
	6,4	6,4	0,065	0,043	0,45	0,011^0	0,029^0	0,44	0,86
	6,0^5	6,0^5	0,065	0,043	0,60	0,013^5	0,027^5	0,59	0,84
Pyridine (*)	8,7	8,7	0,060	0,0435	0,00	0,000	0,0395	0,000	—
	6,65	6,65	0,060	0,0435	0,015	0,011	0,030	0,004	92
	5,45	5,45	0,060	0,0435	0,030	0,017	0,025	0,013	52
	4,45	4,45	0,060	0,0435	0,045	0,022	0,020	0,023	48

(*) Pour tous les complexes, les solutions avaient pratiquement la même concentration C^0_y en phénol. Cette valeur, nécessaire pour permettre la détermination précise des constantes faibles des complexes formés avec les dérivés benzéniques, est trop grande pour déterminer avec précision une constante plus forte comme celle du complexe phénol- pyridine.

TABLEAU II

Constantes d'association des complexes du pyrrole

Accepteur	$d(\nu_0)$ cm^{-1}	$d_y(\nu_0)$ cm^{-1}	l cm	C^0_y mol./l.	C^0_z mol./l.	C_x mol./l.	C_y mol./l.	C_z mol./l.	K l./mol.
Chlorobenzène	12,35	12,35	0,060	0,053	0,0	0,0	0,0490	0,00	—
	11,5	11,3	0,060	0,053	0,50	0,0047	0,0449	0,495	0,21
	10,7	10,3	0,060	0,053	1,00	0,0092	0,0409	0,991	0,23
	9,9	9,5	0,060	0,053	1,50	0,0129	0,0377	1,487	0,23
	9,0^5	8,7	0,060	0,053	1,94	0,0163	0,0345	1,924	0,25
Benzène	12,45	12,45	0,060	0,054	0,0	0,0	0,0493	0,00	—
	11,25	11,1	0,060	0,054	0,5	0,006^5	0,044^1	0,49^3	0,30
	10,3	10,0	0,060	0,054	1,0	0,011^5	0,039^7	0,988	0,29
	9,3^5	8,8^5	0,060	0,054	1,5	0,016^5	0,035^1	1,483	0,31
Mésitylène(*)	12,5	12,5	0,060	0,054	0,0	0,0	0,0496	0,00	—
	11,7	11,6	0,060	0,054	0,25	0,0043	0,0460	0,246	0,38
	10,8^5	10,7	0,060	0,054	0,50	0,0084	0,0425	0,492	0,40
	10,2	10,0	0,060	0,054	0,75	0,0115	0,0397	0,738	0,39
	9,4	9,1^5	0,060	0,054	1,00	0,0154	0,0363	0,985	0,43
Hexaméthylbenzène	11,5	11,5	0,072	0,0493	0,0	0,0	0,0456	0,00	—
	10,8	10,8	0,072	0,0493	0,099	0,0033	0,0429	0,096	0,80
	10,3	10,3	0,072	0,0493	0,20	0,0055	0,0409	0,195	0,69
	9,9^5	9,9^5	0,072	0,0493	0,26^5	0,0071	0,0395	0,258	0,70
	9,2^8	9,2^8	0,072	0,0493	0,40	0,0101	0,0369	0,389	0,71
	8,4^5	8,4^5	0,072	0,0493	0,60	0,0137	0,0335	0,586	0,70
Pyridine	7,1	7,1	0,12	0,0293	0,00	0,000	0,0282	0,00	—
	6,4	6,4	0,12	0,0293	0,040	0,0030	0,0253	0,037	3,2
	6,0	6,0	0,12	0,0293	0,080	0,0047	0,0238	0,075	2,7
	5,6	5,6	0,12	0,0293	0,120	0,0064	0,0223	0,114	2,5
	5,2^5	5,2^5	0,12	0.0293	0,160	0,0079	0,0209	0,152	2,5
	4,8	4,8	012	0,0293	0,200	0,0099	0,0190	0,190	2,7

(*) La valeur de la constante de ce complexe est en accord avec celle obtenue d'une façon moins précise lors d'une première étude (P. Pineau, M. Paty, et M. L. Josien : *Cahiers de Physique*, 1956, 73, 36).

TABLEAU III

Résultats généraux obtenus par l'étude spectroscopique du phénol, du pyrrole et de leurs complexes.

a) Bandes ν_0(XH) des donneurs dissous seuls dans le CCl_4.

Donneur	ν_0 cm^{-1}	l cm	C_y mol./l.	$d_y(\nu_0)$ cm^{-1}	$\varepsilon^a_y(\nu_0)$ cm^{-1}/ (mol./l.)	$\varepsilon_y(\nu_0)$ cm^{-1}/ (mol./l.)	$\Delta\nu^a_{1/2}$ cm^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}	A × 10^{-4} cm^{-2}/(mol./l.)	$\Delta\nu_{gs}$ cm^{-1}	$(\Delta\nu_{gs}/\nu_{gaz}) \times 10^3$
phénol	3611 ± 1	0,060	0,040	8,8	220 ± 10	230 ± 10	17 ± 1	16,2 ± 1	1,35 ± 0,1	43 ± 2	11,6 ± 0,5
pyrrole	3495 ± 1	0,060	0,0495	12,4	250 ± 10	273 ± 10	13 ± 1	11,5 ± 1	1,14 ± 0,1	35 ± 2	10,0 ± 0,5

b) Bandes ν_1(XH) des complexes donneur-accepteur en solution dans le CCl_4.

Donneur	Accepteur	ν_1 cm^{-1}	l cm	C_x mol./l.	$d_x(\nu_1)$ cm^{-1}	$\varepsilon^a_x(\nu_1)$ cm^{-1}/(mol./l)	$\varepsilon_x(\nu_1)$ cm^{-1}/(mol/l.)	$\Delta\nu^a_{1/2}$ cm^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}	A × 10^{-4} cm^{-2}/(mol./l.)	$\Delta\nu_{gs}$ cm^{-1}	$(\Delta\nu_{gs}/\nu_{gaz}) \times 10^3$	K l./mol.
phénol	chlorobenzène	3580 ± 3	0,065	0,016^{2}	2,6	160 ± 30	162 ± 30	48 ± 10	47 ± 10	2,8 ± 1	74 ± 4	20,2 ± 1	0,30 ± 0,04
phénol	benzène	3563 ± 3	0,060	0,009^{8}	1,4	143 ± 15	145 ± 15	38 ± 5	37 ± 5	1,9 ± 0,4	91 ± 4	24,9 ± 1	0,37 ± 0,05
phénol	mésitylène	3534 ± 3	0,060	0,013^{0}	2,0	155 ± 15	157 ± 15	50 ± 5	49 ± 5	2,8 ± 0,6	120 ± 4	32,9 ± 1	0,58 ± 0,06
phénol	hexaméthylbenzène	3507 ± 4	0,065	0,013^{3}	2,6	195 ± 20	197 ± 20	49 ± 5	48 ± 5	3,4 ± 0,7	147 ± 5	40,3 ± 1	0,85 ± 0,09
phénol	pyridine	3155 ± 10	0,060	0,033^{4}	5,0	150 ± 15	150 ± 15	330 ± 30	330 ± 30	18 ± 4	519 ± 11	142 ± 3	55 ± 10
pyrrole	chlorobenzène	3475 ± 3	0,060	0,015	2,5	160 ± 15	163 ± 30	30 ± 6	29 ± 6	1,7 ± 0,7	55 ± 4	15,6 ± 1	0,23 ± 0,03
pyrrole	benzène	3460 ± 3	0,060	0,017	2,7	160 ± 15	163 ± 15	30 ± 3	29 ± 3	1,7 ± 0,4	70 ± 4	19,8 ± 1	0,30 ± 0,03
pyrrole	mésitylène	3440 ± 3	0,060	0,008^{5}	1,6	190 ± 20	194 ± 20	35 ± 3	34 ± 3	2,4 ± 0,5	90 ± 4	25,5 ± 1	0,40 ± 0,04
pyrrole	hexaméthylbenzène	3418 ± 4	0,072	0,010^{5}	1,6	150 ± 15	153 ± 15	30 ± 3	29 ± 3	1,6 ± 0,3	112 ± 5	31,8 ± 1	0,72 ± 0,07
pyrrole	pyridine	3250 ± 10	0,120	0,006^{0}	0,8^{8}	145 ± 15	145 ± 15	170 ± 20	170 ± 20	8,9 ± 2	280 ± 11	79 ± 3	2,7 ± 0,3

Les nombres d'onde ν, les densités optiques $d(\nu)$ et les largeurs apparentes des bandes à la demi-intensité $\Delta\nu^a_{1/2}$ sont mesurés directement sur les spectres (voir par exemple fig. 1. et 4). C_y, C_x et l sont déjà données dans les tableaux I et II. $\varepsilon^a_y(\nu_0)$ est déterminé comme il est indiqué dans le texte et $\varepsilon^a_x(\nu_0)$ est égal à $d_x(\nu_1)/C_x$.

Les valeurs $\varepsilon(\nu)$ et $\Delta\nu_{1/2}$, indépendantes du pouvoir de résolution du spectromètre, sont calculées à l'aide des tableaux donnés par Ramsay (11) à partir de $\varepsilon^a(\nu)$, $\Delta\nu^a_{1/2}$ et de la largeur de la fente spectrale calculée (4,5 cm^{-1}). L'intensité A, définie par $2{,}303 \int \varepsilon(\nu) d\nu$, est égale à $2{,}303\,(\pi/2)\varepsilon(\nu)\Delta\nu_{1/2}$ (voir Ramsay (11)).

Les valeurs de ν_0, $\varepsilon(\nu_0)$, $\Delta\nu^a_{1/2}$ et A données pour le phénol par R. A. Russel et H. W. Thompson (*J. Chem. Soc.* 1955, 483) et pour le pyrrole par P. J. Stone et H. W. Thompson (*Spectrochim. Acta* 1957, **10**, 17) sont en accord avec celles que nous indiquons, si l'on tient compte de la largeur de la fente spectrale utilisée par ces auteurs.

$\Delta\nu_{gs} = \nu_{gaz} - \nu_{sol}$. Nous avons pris $\nu_{gaz} = 3654 \pm 1$ cm^{-1} pour le phénol (P. Dizabo, Diplôme d'Etudes Supérieures, Faculté des Sciences, Bordeaux, 1956) et $\nu_{gaz} = 3530 \pm 1$ cm^{-1} pour le pyrrole (N. Fuson, M. L. Josien, R. L. Powell et E. Utterback : *J. Chem. phys.*, 1952, **20**, 145). Dans ces deux articles sont données quelques valeurs de ν_{sol} (c'est-à-dire ν_0 ou ν_1) pour le phénol et le pyrrole en solution dans différents solvants. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues au cours du présent travail. Nous tenons à noter une erreur commise dans l'article de Fuson, Josien et coll. cité ci-dessus, et qui cependant, n'a aucune influence sur les résultats déjà publiés. La résolution graphique des deux bandes d'absorption ν(NH) à partir de leur enveloppe aurait dû être faite sur les graphiques des densités optiques en fonction des nombres d'onde, et non sur les graphiques des pourcentages de l'absorption en fonction des nombres d'onde (voir fig. 2 de l'article cité).

Pour chacun des complexes, les constantes K indiquées sont les moyennes des valeurs portées dans les tableaux I et II.

droite, et serait évidemment confondue avec elle s'il n'y avait pas d'associations donneur-donneur. Si l'on admet que la présence des molécules *z* d'un accepteur et des complexes *x* donneur-accepteur n'a qu'une faible influence sur les constantes de formation des différents polymères donneur-donneur, la

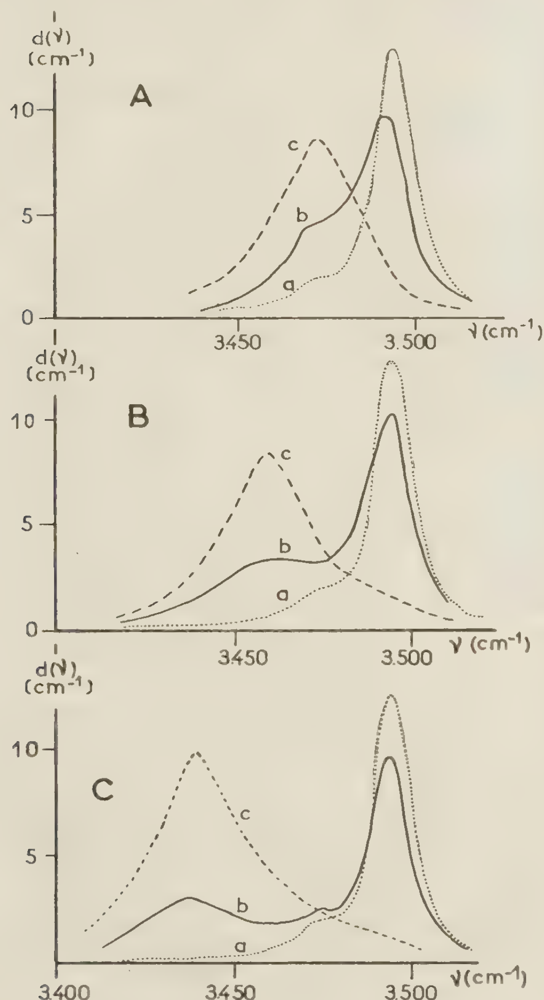


Fig. 4. — Bandes d'absorption ν(NH) du pyrrole (0,054 mol./l.) dissous dans :

A : (*a*) CCl_4; (*b*) 20 % chlorobenzène + 80 % CCl_4; (*c*) chlorobenzène.

B : (*a*) CCl_4; (*b*)17 % benzène + 83 % CCl_4; (*c*) benzène.

C : (*a*) CCl_4; (*b*) 15 % mésitylène + 85 % CCl_4; (*c*) mésitylène longueur de cellule : 0,06 cm.

figure 3, obtenue pour des solutions binaires du donneur dissous seul dans un solvant inerte, conserve la même signification lorsque le donneur est en présence d'un accepteur. L'horizontale ayant pour ordonnée la densité optique $d_y(\nu_0)$ mesurée pour une solution ternaire de concentrations initiales C^o_y et C^o_z coupe la verticale d'abscisse C^o_y, la courbe et la droite de pente $\varepsilon^a_y(\nu_0)$ en des points ayant respectivement pour abscisses C^o_y, C'_y et C_y. Les relations (5) et (10) permettent ensuite d'obtenir les valeurs nécessaires pour le calcul de K d'équation (3).

Lorsqu'il y a un recouvrement partiel de la bande du donneur libre et de celle du donneur associé à l'accepteur, il est possible d'en tenir compte graphiquement comme il a été indiqué plus haut. Si le recouvrement est trop important, il est nécessaire d'utiliser une méthode plus générale ([12]).

III. — RÉSULTATS

Les tableaux I et II groupent les résultats obtenus pour les complexes formés entre le pyrrole ou le phénol, et les accepteurs suivants : chlorobenzène, benzène, mésitylène, hexaméthylbenzène et pyridine. Plusieurs solutions ont été étudiées pour chaque complexe. Nous avons porté sur ces tableaux, pour chacune des solutions, la densité optique totale $d(\nu_0)$ par unité de longueur mesurée au nombre d'onde ν_0, la densité optique $d_y(\nu_0)$ due uniquement au donneur libre, la longueur *l* de la cellule, les concentrations initiales C^o_y et C^o_z du donneur et de l'accepteur, les concentrations C_x, C_y, C_z du complexe, du donneur et de l'accepteur à l'équilibre, et les constantes d'association K calculées à l'aide de ces résultats.

Les valeurs moyennes des constantes d'association pour chaque complexe sont portées sur le tableau III. Ce tableau comporte en outre les caractéristiques spectroscopiques des bandes du donneur libre et du donneur associé à l'accepteur. Tous les résultats ont été obtenus à partir d'expériences faites à la température ambiante (18-20° C). Quelques uns des spectres sont représentés sur la figure 4.

Les coefficients $\varepsilon^a_y(\nu_0)$ du pyrrole et du phénol ont été déterminés par extrapolation sur la figure 5. Sur ce graphique ont été portées les valeurs du rapport $d_y(\nu_0)/C^o_y$ en fonction des concentrations C^o_y, les densités optiques $d_y(\nu_0)$ ayant été mesurées pour une série de solutions binaires de concentration C^o_y en donneur dissous seul dans le solvant inerte.

Le tableau IV donne une indication de l'importance de l'erreur introduite dans le calcul de la constante d'association K, lorsque les corrections ne sont pas effectuées pour tenir compte du recouvrement des deux bandes ou de l'association du donneur avec lui-même. Si l'on néglige l'association donneur-donneur, K est connu par défaut avec une erreur de 10 % pour les complexes formés avec les dérivés benzéniques, et avec une erreur de 20 % pour les complexes formés avec la pyridine. Si l'on néglige

le recouvrement des deux bandes, on obtient pour K une valeur trop faible de 5 à 10 % pour les complexes formés avec le benzène et d'un peu plus de 10 % pour les complexes formés avec le chlorobenzène.

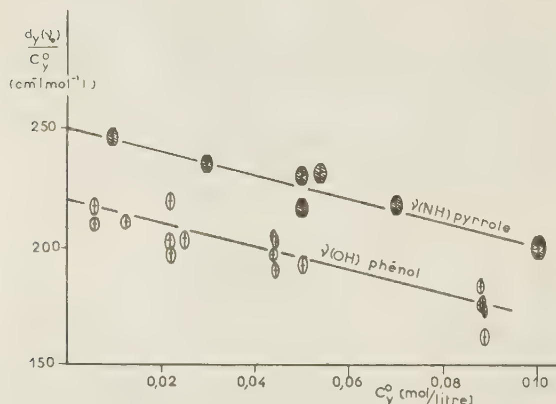


Fig. 5. — Détermination par extrapolation des $\varepsilon^a_y(\nu_0)$ du pyrrole et du phénol. Le produit $C^o_y \times l$ a été maintenu égal à 25×10^{-4} mol. l.$^{-1}$ cm pour le phénol et à 36×10^{-4} mol. l.$^{-1}$ cm pour le pyrrole.

TABLEAU IV

Influence du recouvrement des deux bandes et de l'association donneur-donneur sur la valeur de la constante K du complexe phénol-benzène.

$d_y(\nu_0)$ cm^{-1}	C^o_y mol./l.	C^o_z mol./l.	C_x mol./l.	C_y mol./l.	C_z mol./l.	K l./mol.
—	—	—	—	—	—	—
Résultats sans aucune correction :						
8,85	0,044	0	0,0	0,044	0,0	—
7,50	0,044	0,6	0,0067	0,0373	0,593	0,31
7,10	0,044	0,9	0,0087	0,0353	0,891	0,28
6,35	0,044	1,5	0,0124	0,0316	1,488	0,27
Résultats après correction du recouvrement seulement :						
8,85	0,044	0	0,0	0,044	0,0	—
7,4	0,044	0,6	0,0072	0,0368	0,593	0,33
6,9	0,044	0,9	0,0097	0,0343	0,890	0,32
6,0	0,044	1,5	0,0142	0,0298	1,486	0,33
Résultats après correction de l'association donneur-donneur seulement :						
8,85	0,044	0	0,0	0,040	0,0	—
7,50	0,044	0,6	0,07	0,034	0,593	0,35
7,10	0,044	0,9	0,009	0,0323	0,891	0,32
6,35	0,044	1,5	0,013	0,029	1,487	0,30
Résultats après correction du recouvrement et de l'association donneur-donneur :						
8,85	0,044	0	0,0	0,040	0,0	—
7,4	0,044	0,6	0,0074	0,0377	0,595	0,37
6,9	0,044	0,9	0,0100	0,0315	0,890	0,36
6,0	0,044	1,5	0,0147	0,0273	1,485	0,37

Par contre, l'erreur due au recouvrement est très petite dans le cas du mésitylène, et est négligeable pour l'hexaméthylbenzène ou pour les composés conduisant à des complexes plus forts.

IV. — DISCUSSION

Il ressort des tableaux I et II que la constante d'association K, pour chacun des complexes, conserve bien la même valeur quelles que soient les concentrations des solutions, ceci confirme que les complexes formés sont du type 1-1 dans tout l'intervalle des concentrations utilisées.

A — Comparaison avec les constantes K trouvées dans la littérature.

La seule constante d'association trouvée dans la littérature, pour les complexes cités dans le tableau III, est celle indiquée par Vinogradov et Linnell (4) pour le complexe pyrrole-pyridine. Sa valeur $1,15 \pm 0,02$ est celle d'une constante sans dimensions. A partir des données expérimentales de ces auteurs, nous avons calculé la constante K telle que nous l'avons définie. Nous avons obtenu $2,15 \pm 0,3$ litres/mol.; cette valeur est plus faible de 25 % que celle déduite de nos expériences (voir tableaux II et III). Vinogradov et Linnell (4) n'ont pas tenu compte de l'association du pyrrole avec lui-même (*). Si l'on en tient compte, on est conduit cette fois à une valeur voisine de celle que nous avons obtenue.

Les études de Widom, Philippe et Hobbs (7), Tsubomura (6) et Nagakura et Gouterman (13) d'un certain nombre de complexes formés entre le phénol et quelques accepteurs ont donné les résultats groupés dans le tableau V. L'examen des constantes d'association portées sur ce tableau montre que les complexes que nous avons considérés (le complexe phénol-pyridine étant mis à part) sont nettement moins stables que ceux étudiés par ces différents auteurs.

Seuls les résultats de Widom, Philippe et Hobbs (7) sont relatifs à des complexes formés entre le phénol et une série d'accepteurs homologues. Les autres complexes du phénol correspondent à divers accepteurs, et ont été étudiés, à des températures variables, en utilisant soit le tétrachlorure de carbone, soit l'heptane normal comme solvant inerte; il est donc difficile de les comparer utilement entre eux.

B — Relation entre K et $\Delta\nu_{gs}/\nu_{gaz}$

On considère souvent le déplacement du nombre d'onde $\Delta\nu_{gs} = \nu_{gaz} - \nu_{sol}$. et le déplacement relatif

(*) Les auteurs (4) indiquent que les solutions sont assez diluées (0,3 mol./ litres ou moins) pour qu'il n'y ait pas de bande due au pyrrole associé avec lui-même à 2,92 μ (3412 cm^{-1}). Comme nous l'avons noté plus haut, bien que cette bande ne soit pas observée, l'association pyrrole-pyrrole demeure, et entraîne une erreur d'environ 20 % sur K.

$\Delta\nu_{gs}/\nu_{gaz}$, d'une bande d'absorption ν(XH) d'un donneur dissous dans différents solvants; ces déplacements dépendent de l'accepteur de protons. Comme l'ont indiqué Fox et MARTIN [14] et BADGER et BAUER [1], il est intéressant de relier ces déplacements à la force des complexes formés. C'est pourquoi nous avons étudié la variation des constantes d'association en fonction des déplacements relatifs $\Delta\nu_{gs}/\nu_{gaz}$. Les graphiques correspondants ont été tracés pour le pyrrole et le phénol sur la figure 6. Les points figuratifs des complexes formés avec les dérivés benzéniques sont alignés, les points relatifs à la pyridine sont au-dessus des droites. Un graphique analogue (fig. 7) a été tracé à l'aide des résultats donnés par WIDOM, PHILIPPE et HOBBS [7] pour les complexes formés entre le phénol et quelques cétones. Les points figuratifs des cétones aliphatiques sont sensiblement sur une droite, le point correspondant

TABLEAU V

Constantes K déterminées par spectroscopie et données dans la littérature pour quelques complexes du phénol.

Accepteur	Solvant inerte	Temp. °C	ν sol. cm⁻¹	$\Delta\nu_{gs}$ cm⁻¹	$\Delta\nu_{gs}/\nu_{gaz}$ X10³	K l./mol.	Méthode	Référence
Acétone	CCl_4	24,6	3344	310	85	8,5	IR	(7)(*a*)
Méthyléthylcétone	CCl_4	24,6	3380	274	75	8,0	IR	(7)(*a*)
Diéthylcétone	CCl_4	24,6	3401	253	69	7,35	IR	(7)(*a*)
Dipropylcétone	CCl_4	24,6	3413	241	66	7,2	IR	(7)(*a*)
Acétophénone	CCl_4	24,6	3367	287	79	6,85	IR	(7)(*a*)
Acétonitrile	*n*-heptane	30	3478	176	48	9,3	IR	(6)(*b*)
Éther éthylique	id.	30	3361	293	80	9,6	IR	(6)(*b*)
Acétate d'éthyle	id.	30	3460	194	53	17,5	IR	(6)(*b*)
Hexaméthylénetétramine	CCl_4	50	—	—	—	51	IR	(6)(*b*)
id.	CCl_4	40	—	—	—	69	IR	(6)(*b*)
id.	CCl_4	27	3070	584	160	113	IR	(6)(*b*)
Ether ethylique	*n*-heptane	25	—	—	—	10,8	UV	(13)
Triethylamine	id.	25	—	—	—	83,8	id.	id.

(*a*) Les déplacements $\Delta\nu_{gs}$ et $\Delta\nu_{gs}/\nu_{gaz}$ ont été calculés à partir des « ν » indiqués par WIDOM, PHILIPPE et HOBBS (« ν » : déplacements de la bande du donneur associé par rapport à la bande du donneur libre dissous dans le CCl_4). Les K sont les inverses des constantes de dissociation données par ces auteurs.

(*b*) Nous estimons que les constantes calculées par TSUBOMURA sans tenir compte de l'association donneur-donneur sont connues par défaut avec une erreur d'environ 10 %.

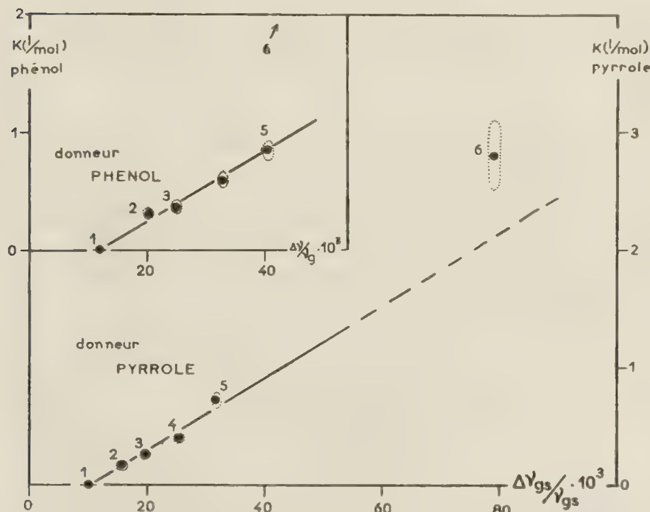


Fig. 6. — Variation de K en fonction de $\Delta\nu_{gs}/\nu_{gaz}$ pour les complexes du phénol et du pyrrole (les valeurs sont données dans le tableau III). Les points (1) correspondent au phénol et au pyrrole dissous seuls dans le CCl_4, les autres points aux accepteurs suivants : (2) chlorobenzène, (3) benzène, (4) mésitylène, (5) hexamethylbenzène, (6) pyridine.

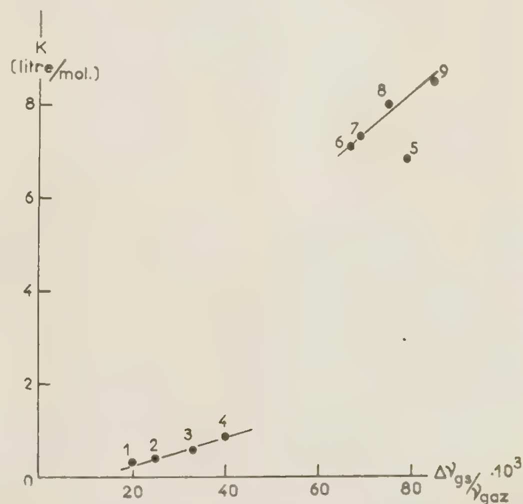


Fig. 7. — Variation de K en fonction de $\Delta\nu_{gs}/\nu_{gaz}$ pour les complexes formés entre le phénol et les accepteurs suivants : (1) chlorobenzène, (2) benzène, (3) mésitylène, (4) hexamethylbenzène, (5) acétophénone, (6) dipropylcétone, (7) diéthylcétone, (8) méthyl-éthyl-cétone, (9) acétone. Les points (1), (2), (3), (4) sont déjà portés sur la figure 6. Les autres points ont été tracés à l'aide des valeurs indiquées dans le tableau V.

à l'acétophénone est nettement au-dessous de cette droite. Sur cette dernière figure, nous avons reproduit le graphique obtenu avec nos résultats concernant les complexes du phénol. Il semble exister une relation pratiquement linéaire entre constantes d'association K et $\Delta\nu_{gs}/\nu_{gaz}$, à condition de considérer une série de complexes formés entre un donneur et des accepteurs homologues.

V — PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les mesures des densités optiques, généralement reproductibles à moins de 4 %, ont été faites sur les spectres obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer, modèle 112, simple faisceau, double passage, équipé d'un prisme de fluorure de lithium. Le spectromètre a été étalonné à l'aide des bandes de la vapeur d'eau, de l'ammoniaque et du méthane, pour les régions respectives de 3 800 cm^{-1}, 3 300 cm^{-1}, et 3 000 cm^{-1} (15). L'erreur absolue en nombre d'onde n'excède pas 1,5 cm^{-1}.

Le chemin optique du spectromètre a été séché en plaçant de l'anhydride phosphorique sous les capots de l'appareil pour l'étude des solutions du pyrrole. Pour l'étude des solutions du phénol, le desséchage du chemin optique a été réalisé au moyen d'un courant d'air séché sur du « molecular sieve ». Grâce à ce dernier procédé, plus efficace que le précédent, la densité optique de l'absorption de la vapeur d'eau présente dans la région spectrale que nous étudions (3 700-3 000 cm^{-1}) est au maximum 0,03.

Dans cette région, les bandes de l'eau (15), présentes sur chacun des spectres, ont servi de références internes. Les spectres ont été reproductibles à 1 cm^{-1} près. La largeur de la fente spectrale calculée (16) a été maintenue aux environs de 4,5 cm^{-1} (*), cette largeur étant environ le tiers de la largeur à la demi-intensité des bandes d'absorption du pyrrole et du phénol non associés (17).

Dans tous les cas, la densité optique due uniquement aux vibrateurs XH du donneur a été mesurée à l'aide de deux spectres : le spectre d'une solution binaire ne contenant que l'accepteur dissous seul dans le solvant, et le spectre d'une solution ternaire, de même concentration en accepteur que la précédente et contenant le donneur. Pour chacun des complexes donneur-accepteur, nous avons préparé, à partir d'une solution mère de concentration $2C^{\circ}_{y}$ en donneur, une série de 4 à 6 solutions ayant la même concentration C°_{y} en donneur et des concentrations C°_{z} régulièrement croissantes en accepteur. Les valeurs C°_{y} portées sur les tableaux I et II ont été prises telles que les points de coordonnées C°_{y} et $d_{y}(\nu_{o})$ relatifs aux solutions ne contenant pas d'accepteur soient sur la courbe de la figure 3. Ces valeurs diffèrent de 2 % au plus des concentrations obtenues en préparant les solutions. La plus grande concentration en accepteur a été choisie telle que la densité optique $d(\nu_1)$ soit environ la moitié de la densité optique $d(\nu_o)$ (*). L'intervalle des concentrations le plus grand est celui du chlorobenzène 0,0-2,0 mol./l. (voir tableaux I et II). Toutes les solutions ont été étudiées à l'aide d'une cellule à épaisseur variable dont les faces sont en chlorure de sodium. La longueur (**) de cette cellule a été maintenue constante pour chaque série d'expériences.

Le tétrachlorure de carbone commercial de plus grande pureté (Prolabo RP) a été utilisé sans purification préalable comme solvant inerte pour toutes les solutions. Tous les donneurs et accepteurs ont été purifiés dans notre laboratoire juste avant leur emploi (18). Chaque solution a été préparée le jour même de son étude spectrale.

L'un de nous (N. Fuson) tient à remercier le « National Cancer Institute of the National Institutes of Health, United States Public Health Service » pour son aide financière (subvention de recherche C — 1 520).

(*) Pour cette résolution, d'après le tableau I de l'article de Ramsay (11), les densités optiques vraies sont toutes uniformément plus grandes d'environ 6 % que les densités optiques apparentes, quelle que soit la valeur de ces dernières. Puisque tous les calculs des concentrations, et donc des constantes d'association, sont basés sur les rapports des densités optiques (voir équation (7) et (8)), cette erreur constante sur les densités optiques apparentes n'affecte pas les valeurs des concentrations et des constantes d'association.

(*) Cet intervalle de concentrations est nécessaire pour la détermination de K par une méthode plus générale (12).

(**) Par suite d'une erreur de mesure de la longueur de la cellule, les valeurs l indiquées sont trop petites d'environ 4 %. Pour cette raison, les densités optiques $d(\nu)$ (et les valeurs ε et A du tableau III) sont trop grandes de 4 %. Cependant les concentrations C et les constantes K ne sont pas affectées par cette erreur.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. H. Bauer et R. M. Badger. — *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 605, 839.

(2) M. M. Davies et G. B. B. M. Sutherland. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 755.

(3) T. Yoshino. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 76.

(4) S. N. Vinogradov et R. H. Linnell. — *J. Chem. Phys.* 1955. **23**, 93.

(5) P. Mirone et G. F. Fabbri, *Gazz. Chim. Ital.* 1956, **86**, 1079.

(6) H. Tsubomura. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 2130.

(7) J. M. Widom, R. J. Phillippe et M. E. Hobbs. — *J Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 1383.

(8) R. C. Lord, B. Nolin et H. D. Stidham. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1365.
(9) C. M. Huggins et G. C. Pimentel. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 896.
(10) M. L. Josien, J. P. Leicknam et N. Fuson, Bull. *Soc. Chim.*, France 1958, 188.
(11) D. A. Ramsay. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 72
(12) P. Pineau, N. Fuson et M. L. Josien. — *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 462.
(13) S. Nagakura et M. Gouterman. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 881.
(14) J. J. Fox et A. E. Martin. — *Proc. Roy. Soc.*, London 1937, **A 162**, 419.
(15) A. P. Downie, M. C. Magoon. T. Purcell et B. Crawford. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 941.
(16) R. N. Jones et C. Sandorfy. — *The application of infrared and Raman Spectrometry to the elucidation of molecular structure. Dans « Technique of Organic Chemistry »*. A. Weissberger, rédacteur en chef, tome 9. Interscience, New-York, 1956.
(17) R. N. Jones. — *Spectrochim. Acta* 1957, **9**, 235.
(18) R. H. Linnel et S. Umar. — *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1955, **57**, 264.

N° 31. — DETERMINATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE CONSTANTES D'ASSOCIATION DE COMPLEXES " DONNEUR " — " ACCEPTEUR " DE PROTONS : II. — Méthode générale. (*)

par Paul PINEAU, Nelson FUSON (**) et Marie-Louise JOSIEN

[*Centre de Physico-Chimie Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(Manuscrit reçu le 3.2.58.*)*

SOMMAIRE

Une méthode est établie pour calculer la constante d'association d'un complexe donneur-accepteur de protons dissous dans un solvant inerte à partir de la mesure quantitative de l'absorption infrarouge ν(XH); on tient compte, quand il est nécessaire, de l'association donneur-donneur. Quelques complexes du phénol et le complexe chloroforme lourd-éther éthylique sont étudiés à titre d'exemple. La méthode décrite présente l'intérêt d'être applicable quel que soit le recouvrement des bandes ν(XH) du donneur libre et du complexe donneur-donneur.

I. Introduction.

La constante d'association K d'un complexe, du type 1-1, formé entre un « donneur » de protons et un « accepteur », à l'état dilué dans un solvant inerte, est définie par l'équation :

$$K = C_x / C_y C_z \qquad (1)$$

C_x, C_y, C_z représentent respectivement les concentrations exprimées en molécules par litre, du complexe x, du donneur y et de l'accepteur z. Cette constante peut être calculée quand on connaît la densité optique $d_y(\nu_0)$ (***) correspondant au maximum de nombre d'onde ν_0 de la bande d'absorption due uniquement aux vibrateurs XH du donneur libre.

La densité optique totale $d(\nu_0)$ mesurée sur les spectres a pour valeur :

$$d(\nu_0) = d_y(\nu_0) + d_x(\nu_0). \qquad (2)$$

Lorsque la bande d'absorption du donneur libre est isolée de la bande du donneur associé à l'accepteur, la densité optique $d_x(\nu_0)$ du donneur associé est nulle au nombre d'onde ν_0, et $d_y(\nu_0)$ peut donc

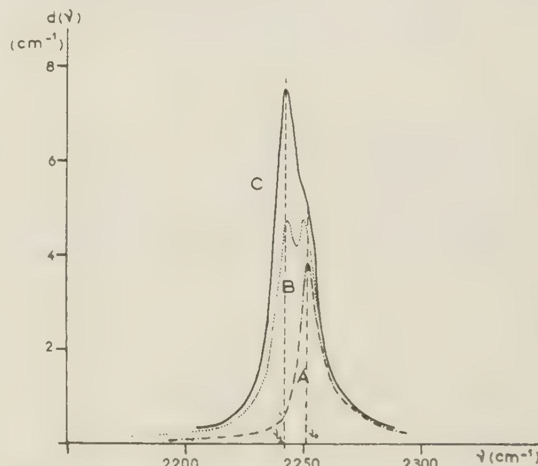


Fig. 1. — Spectres du chloroforme lourd (1,0 mol./l.) dissous dans les solvants suivants : (A) CCl_4, (B) éther éthylique (0,25 mol./l.) + CCl_4, (C) éther éthylique (0,5 mol./l) + CCl_4.

ν_0 et ν_1, maxima des bandes du donneur libre (courbe A) et du donneur associé (courbe C).

être lue directement sur les spectres. Si les deux bandes se recouvrent partiellement, il est possible de reconstituer graphiquement la bande du donneur associé, de mesurer $d_x(\nu_0)$, et de déterminer ensuite

(*) Des résultats préliminaires de cette étude ont été exposés aux Congrès de Fribourg, juillet 1957, et de Ljubljana, août 1957, (Comptes rendus du « Symposium sur la liaison hydrogène, Ljubljana », sous presse).

(**) Professeur associé à la Faculté des Sciences de Bordeaux, en congé de Fisk University, Nashville, Tennessee, U.S.A.

(***) $d(\nu)$ est la densité optique par unité de longueur l de la cellule, pour la fréquence ν : $d(\nu) = \frac{1}{l} \log_\nu \left(\frac{T_0}{T}\right)_{10}$

$d_y(\nu_o)$ à l'aide de l'équation (2). Les détails concernant cette détermination de K quand est connue $d_y(\nu_o)$ sont données dans la première partie de ce mémoire [1], désignée par la suite par I.

Lorsque le recouvrement est trop important (fig. 1), la détermination graphique $d_y(\nu_o)$ n'est pas suffisamment précise pour permettre le calcul de K; il est alors nécessaire d'utiliser une autre méthode pour obtenir la valeur de la constante d'association.

II. Détermination de K à partir des densités optiques.

La méthode générale que nous allons établir permet la détermination de la constante d'association K à partir de la mesure de la densité optique $d(\nu)$ donnée directement par l'expérience pour un nombre d'onde ν(*). Elle est applicable quel que soit le recouvrement des deux bandes d'absorption obtenues par l'étude spectrale de solutions ternaires relativement peu concentrées en donneur et en accepteur dissous dans un solvant inerte.

La densité optique $d_y(\nu)$ est égale au produit de la concentration C_y en donneur libre et du coefficient d'extinction moléculaire apparent $\varepsilon^a{}_y(\nu)$ du donneur libre pour le nombre d'onde ν [I, équation (2)] :

$$d_y(\nu) = \varepsilon^a{}_y(\nu)C_y, \qquad (3)$$

de même :

$$d_x(\nu) = \varepsilon^a{}_x(\nu)C_x \qquad (4)$$

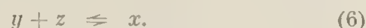
($\varepsilon^a{}_x(\nu)$: coefficient d'extinction moléculaire apparent du donneur associé, pour le nombre d'onde ν).

La relation (2), valable pour n'importe quel nombre d'onde ν, permet d'écrire :

$$d(\nu) = \varepsilon^a{}_y(\nu)C_y + \varepsilon^a{}_x(\nu)C_x. \qquad (5)$$

A. — *Cas où les molécules du donneur ne s'associent pas entre elles.*

Lorsque, dans un solvant inerte, les molécules du donneur ne s'associent pas entre elles (**), il n'y a formation de complexes qu'entre molécules de donneur et molécules d'accepteur. Pour un complexe du type 1-1, la seule réaction d'équilibre est de la forme :



$$y + z \rightleftharpoons x. \qquad (6)$$

Ce qui entraîne les relations suivantes entre les concentrations initiales de valeurs connues $C^o{}_y$, $C^o{}_z$ et les concentrations C_x, C_y, C_z :

$$C^0{}_z = C_z + C_x, \qquad (7)$$

$$C^0{}_y = C_y + C_x. \qquad (8)$$

En tenant compte de ces relations, l'équation (1) et l'expression (5) peuvent s'écrire :

$$K = \frac{(C^0{}_y - C_y)}{C_y(C^0{}_z - C^0{}_y + C_y)}, \qquad (9)$$

$$d(\nu) = \varepsilon^a{}_y(\nu)C_y + \varepsilon^a{}_x(\nu)(C^0{}_y - C_y). \qquad (10)$$

Le coefficient d'extinction moléculaire apparent $\varepsilon^a{}_y(\nu)$ peut être déterminé par l'étude de solutions diluées ne contenant que le donneur [I, éq. (8)]; au contraire, le coefficient $\varepsilon^a{}_x(\nu)$ ne peut l'être, le complexe donneur-accepteur ne pouvant pas exister seul dans une solution diluée. Il n'est donc pas possible de résoudre directement le système des deux équations (9) et (10). A partir de (9) on calcule :

$$C_y = \frac{1}{2}\left[\sqrt{\left(\frac{1}{K} - C^0{}_y + C^0{}_z\right)^2 + \frac{4C^0{}_y}{K}} - \left(\frac{1}{K} - C^0{}_y + C^0{}_z\right)\right], \qquad (11)$$

et la relation (10) devient :

$$d(\nu) = \varepsilon^a{}_y(\nu)C^0{}_y + \frac{\varepsilon^a{}_x(\nu) - \varepsilon^a{}_y(\nu)}{2}\left[\frac{1}{K} + C^0{}_y + C^0{}_z - \sqrt{\left(\frac{1}{K} - C^0{}_y + C^0{}_z\right)^2 + 4\frac{C^0{}_y}{K}}\right]. \qquad (12)$$

Pour calculer K, à partir de l'équation (12) sans connaitre la valeur $\varepsilon^a{}_x(\nu)$, on peut utiliser la méthode suivante.

La courbe représentative de l'équation (12) est tracée (fig. 2) à l'aide des valeurs expérimentales $d(\nu)$ et $C^o{}_z$ obtenues pour une série de solutions de même concentration $C^o{}_y$ en donneur, et de différentes concentrations $C^o{}_z$ en accepteur. La tangente en un point quelconque de cette courbe a pour pente β :

$$\beta = \left[\frac{\partial[d(\nu)]}{\partial C^0{}_z}\right]_{C^0{}_y = C^{te}} = [\varepsilon^a{}_x(\nu) - \varepsilon^a{}_y(\nu)]G(K, C^0{}_y, C^0{}_z), \qquad (13)$$

avec :

$$G(K, C^0{}_y, C^0{}_z) = \frac{\left[\sqrt{\left(\frac{1}{K} - C^0{}_y + C^0{}_z\right)^2 + \frac{4C^0{}_y}{K}} - \frac{1}{K} + C^0{}_y - C^0{}_z\right]}{2\sqrt{\left(\frac{1}{K} - C^0{}_y + C^0{}_z\right)^2 + 4\frac{C^0{}_y}{K}}}. \qquad (14)$$

En considérant les tangentes de pentes β_1 et β_2, aux points correspondant à deux concentrations

(*) Le nombre d'onde (ν) est choisi tel qu'il corresponde à un maximum de la courbe expérimentale d'absorption, afin de mesurer $d(\nu)$ avec la précision la plus grande possible.

(**) Nous supposerons de même que les molécules de l'accepteur ne s'associent pas.

C^o_{z1} et C^o_{z2}, on peut écrire :

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{G_1(K, C^0_y, C^0_{z1})}{G_2(K, C^0_y, C^0_{z2})} \qquad (15)$$

(Pour que le rapport β_1/β_2 n'ait pas une valeur indéterminée, il est nécessaire que $\varepsilon^a_x(\nu) - \varepsilon^a_y(\nu) \neq 0$.) Par approximations successives, on détermine la valeur de la constante K pour laquelle le rapport G_1/G_2 est égal au rapport des pentes β_1 et β_2 connues à partir de la courbe expérimentale $d(\nu) = f(C^o_z)$

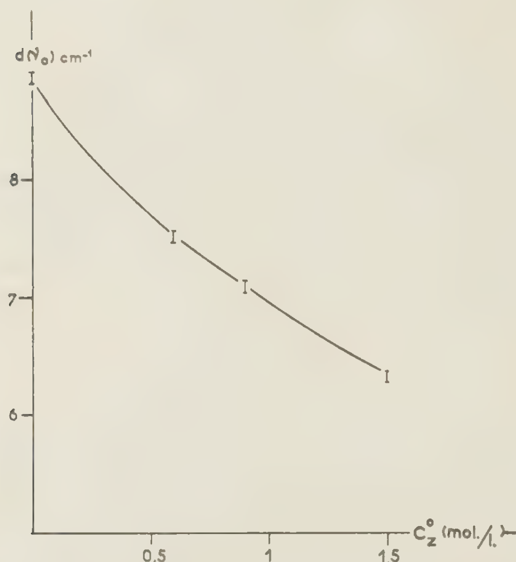


Fig. 2. — Variation de la densité optique $d(\nu_0)$ en fonction de la concentration C^0_z pour le complexe phénol-benzène.

La méthode conduit à des résultats plus simples si la concentration C^o_z est plus grande, ou au moins du même ordre que la concentration C^o_y. Dans ce cas, pour des complexes faibles, C_z et C^o_z ont des valeurs très proches, ainsi que le montre l'expérience (I, tableau I), et l'expression (9) de la constante K s'écrit

$$K = (C^0_y - C_y)/C_y C^0_z. \qquad (16)$$

La valeur de C_y obtenue à partir de cette équation conduit à l'expression de la densité optique :

$$d(\nu) = \varepsilon^a_y(\nu)C^0_y + [\varepsilon^a_x(\nu) - \varepsilon^a_y(\nu)]KC^0_yC^0_z/(1 + KC^0_z), \qquad (17)$$

et la fonction $G(K, C^o_y, C^o_z)$ (14) devient :

$$G(K, C^0_y, C^0_z) = KC^0_y/(1 + KC^0_z)^2. \qquad (18)$$

Le rapport des pentes β_1 et β_2 mesurées pour les tangentes aux points correspondant aux concentrations C^o_{z1} et C^o_{z2} est alors donné par :

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = (1 + KC^0_{z2})^2/(1 + KC^0_{z1})^2. \qquad (19)$$

Cette égalité permet de calculer directement K à partir des données expérimentales C^o_{z1}, C^o_{z2}, β_1, β_2 :

$$K = \left(1 - \sqrt{\beta_1/\beta_2}\right)/\left(\sqrt{\beta_1/\beta_2}\,C^0_{z1} - C^0_{z2}\right). \qquad (20)$$

B. — *Cas où les molécules du donneur s'associent entre elles.*

Lorsque, malgré la dilution qui en rend l'absorption imperceptible, il y a formation de polymères du donneur, d'ordre n, les équilibres entre les différentes molécules dissoutes dans un solvant inerte s'écrivent :

$$y + z \rightleftharpoons x, \qquad (6)$$

$$y + y^{n-1} \rightleftharpoons y^n,\ n = 1, 2, 3 \ldots\ldots \qquad (21)$$

La relation (7) demeure applicable, par contre la relation (8) devient (I, équation (10)) :

$$C^0_y = C'_y + C_x, \qquad (22)$$

avec :

$$C'_y = C_y + 2C_{2y} + 3C_{3y} + \ldots\ldots + nC_{ny} \qquad (23)$$

(C_{2y}, C_{3y}, ..., C_{ny} : concentrations des différents polymères formés par les molécules du donneur associées entre elles). La concentration C'_y pourrait être mesurée graphiquement (I, fig. 3), si la densité optique $d_y(\nu)$ était connue. Le recouvrement des deux bandes ne permet plus la détermination de $d_y(\nu)$. Cependant, si l'on suppose que la variation de C'_y en fonction de $d_y(\nu)$ est linéaire dans un petit intervalle, ce qui revient à confondre la courbe avec une

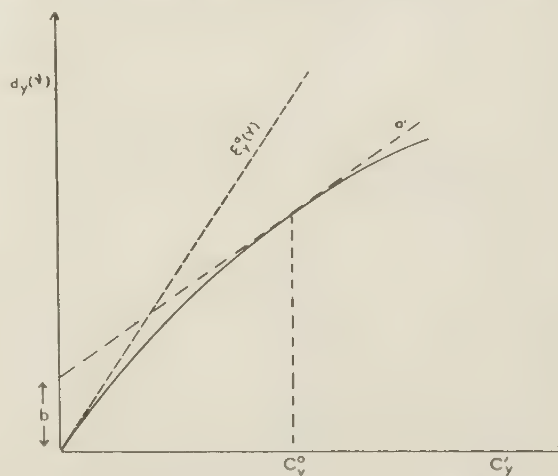


Fig. 3. — Variation de $d_y(\nu)$ en fonction de C'_y pour un donneur s'associant avec lui-même. La droite tangente à la courbe à l'origine a pour pente $\varepsilon^a_y(\nu)$. La droite tangente à la courbe au point d'abscisse C^o_y a pour pente a et pour ordonnée à l'origine b. La convexité de la courbe a été exagérée pour que le dessin soit plus clair.

droite au voisinage du point relatif à la concentration C^o_y, (fig. 3) la relation entre C'_y et $d_y(\nu)$ est de la forme :

$$d_y(\nu) = aC'_y + b, \tag{24}$$

a et b étant des constantes dont les grandeurs peuvent être évaluées à partir de la figure 3. La densité optique $d_y(\nu)$ peut encore s'écrire à l'aide de (22)

$$d_y(\nu) = a(C^0_y - C_x) + b. \tag{25}$$

En outre, elle est liée à la concentration C_y par la relation (3). Des deux expressions (25) et (3) de $d_y(\nu)$, on déduit :

$$\varepsilon^a_y(\nu)C_y = a(C^0_y - C_x) + b. \tag{26}$$

Comme dans le cas où les molécules du donneur ne s'associent pas entre elles, pour des complexes faibles, les concentrations C_z et C^o_z sont voisines. La constante de formation K du complexe donneur-accepteur, définie par l'équation (1), s'écrit maintenant :

$$K = C_x/C_yC^0_z. \tag{27}$$

La densité optique totale, mesurée pour une fréquence ν étant donnée par l'expression (5), en éliminant successivement les deux inconnues C_x et C_y dans le système des trois équations (5), (26) et (27), on trouve l'expression de la densité optique :

$$d(\nu) = \frac{\left(C^0_y + \frac{b}{a}\right)(\varepsilon^a_y(\nu) + \varepsilon^a_x(\nu)KC^0_z)}{KC^0_z + \frac{\varepsilon^a_y(\nu)}{a}}. \tag{28}$$

La constante K est ensuite déterminée comme précédemment. La courbe $d(\nu) = f(C^o_z)$ est tracée expérimentalement, la pente de la tangente en un point quelconque a pour valeur :

$$\beta = \frac{\varepsilon^a_y(\nu)K\left(\frac{\varepsilon^a_x(\nu)}{a} - 1\right)\left(C^0_y + \frac{b}{a}\right)}{\left(KC^0_z + \frac{\varepsilon^a_y(\nu)}{a}\right)^2}. \tag{29}$$

Le rapport des pentes β_1 et β_2 des tangentes aux points correspondant aux concentrations C^o_{z1} et C^o_{z2} est donné par :

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{\left(KC^0_{z2} + \frac{\varepsilon^a_y(\nu)}{a}\right)^2}{\left(KC^0_{z1} + \frac{\varepsilon^a_y(\nu)}{a}\right)^2}. \tag{30}$$

De cette expression, on tire la valeur de K :

$$K = \frac{\varepsilon^a_y(\nu)}{a}\left(\frac{1 - \sqrt{\frac{\beta_1}{\beta_2}}}{\sqrt{\frac{\beta_1}{\beta_2}}\,C^0_{z1} - C^0_{z2}}\right). \tag{31}$$

C. — *Remarques.*

La précision avec laquelle est obtenue la constante K d'un complexe est fonction de la précision des mesures des pentes β_1 et β_2 [voir par exemple équation (31)], déduites du graphique $d(\nu) = f(C^o_z)$ (fig. 2). On peut montrer que les valeurs β_1 et β_2 sont connues avec des erreurs relatives d'autant plus faibles que les variations de $d(\nu)$ en fonction de C^o_z sont plus importantes; pour cette raison les densités optiques $d(\nu)$ sont mesurées au nombre d'onde, ν_0 ou ν_1, pour lequel les variations sont les plus grandes. La condition $\varepsilon^a_x(\nu) - \varepsilon^a_y(\nu) \neq 0$, nécessaire pour que l'équation (15) soit valable, est évidemment vérifiée si les variations de $d(\nu)$ sont importantes [voir éq. (12)].

La méthode générale que nous avons décrite est basée sur l'étude graphique des variations de la densité optique $d(\nu)$ en fonction de la concentration C^o_z de l'accepteur, la concentration C^o_y du donneur étant maintenue constante (fig. 2). Cependant, K peut être calculée à partir des expressions (12) et (28) de la densité optique par d'autres méthodes ne nécessitant pas non plus la détermination du cœfficient $\varepsilon^a_x(\nu)$.

On peut, par exemple, mesurer les densités optiques $d(\nu)_1$ et $d(\nu)_2$ pour deux solutions ayant des concentrations différentes C^o_{y1}, C^o_{z1} et C^o_{y2}, C^o_{z2}. En remplaçant $d(\nu)$, C^o_y et C^o_z par leurs valeurs numériques dans l'une des différentes expressions de la densité optique [(12), (17) ou (28) suivant le cas considéré], on obtient un système de deux équations qui permet le calcul numérique de K; mais l'expérience nous a montré que la densité optique $d(\nu)$ n'est pas mesurée avec une précision suffisante pour que ce calcul puisse être effectué valablement.

D'autre part, au graphique donnant les variations de $d(\nu)$ en fonction de C^o_z lorsque la concentration C^o_y des solutions ternaires est maintenue constante (fig. 2), on peut adjoindre le graphique donnant les variations de $d(\nu)$ en fonction de C^o_y lorsque la concentration C^o_z des solutions est maintenue constante. Le calcul montre que K s'exprime très simplement en fonction des pentes des tangentes à l'origine des courbes représentatives de ces deux variations. Par contre, la précision des résultats ainsi obtenus est insuffisante, et le tracé des deux graphiques nécessite évidemment des expériences plus nombreuses.

III. Détermination de K à partir des aires.

Si au lieu de mesurer la densité optique totale $d(\nu)$ pour un nombre d'onde ν, on mesure l'aire $\int_{\text{bande}} d(\nu)d\nu$ sous l'enveloppe des deux bandes, K peut être déterminée (2) en utilisant la méthode générale

que nous avons indiquée. Toutes les expressions conservent la même forme, il suffit d'y remplacer les densités optiques $d(\nu)$, et les coefficients d'extinction moléculaire apparents $\varepsilon^a_x(\nu)$ et $\varepsilon^a_y(\nu)$ par leurs intégrales correspondantes $\int_{\text{bande}} d(\nu)\, d\nu$, $\int_{\text{bande}} \varepsilon^a_x(\nu)\, d\nu$ et $\int_{\text{bande}} \varepsilon^a_y(\nu)\, d\nu$.

IV. Intérêt de la méthode générale.

Pour dégager l'intérêt de la méthode générale que nous venons de décrire, nous en donnerons quelques applications et nous la comparerons avec la méthode « usuelle » (I).

A. — *Complexes du phénol* (*).

A l'aide des résultats expérimentaux donnés dans la partie I, les constantes des complexes formés entre le phénol et quelques dérivés benzéniques ont été déterminées par la méthode usuelle (I, tableau I). En appliquant la méthode générale, nous avons calculé de nouveau ces constantes à partir des mêmes données expérimentales (*); le phénol s'associant avec lui-même, on utilise pour cela l'équation (31).

La valeur $\varepsilon^a_y(\nu_0)$ a déjà été calculée (I). Nous avons déterminé graphiquement la pente a, comme il est indiqué sur la figure 3, à l'aide de la courbe $d_y(\nu_0) = f(C'_y)$ relative au phénol (I, fig. 3). On en déduit que le rapport $\varepsilon^a_y(\nu_0)/a$, terme correctif de l'association phénol-phénol [voir éq. (31)], est égal à 1,15. Les pentes β ont été mesurées sur les graphiques $d(\nu_0) = f(C^o_z)$ représentatifs de l'équation (28) et relatifs à chacun des accepteurs; à titre d'exemple, le graphique correspondant au complexe phénol-benzène est tracé sur la figure 2.

Le tableau I montre que les valeurs de K calculées par la méthode générale sont du même ordre de grandeur que celles obtenues à partir des mêmes résultats par la méthode usuelle, cependant elles sont connues avec une moins bonne précision. Pour établir le graphique $d(\nu_0) = f(C^o_z)$ relatif au complexe phénol-mésitylène, nous n'avons pas tenu compte du point correspondant à la solution de concentration $C^o_z = 1$ mol./l. (tableau I); nous estimons que, pour cette solution, la densité optique n'a pas été mesurée avec une précision suffisante. D'ailleurs, la valeur de K trouvée pour cette concentration par la méthode

TABLEAU I

Constantes d'association de quelques complexes du phénol en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Accepteur	Concentrations initiales mol./l. C^o_y	C^o_z	$d(\nu_0)$ cm^{-1}	β l./mol. × cm^{-1}	β_1 / β_2	K l./mol. Méthode générale: valeurs calculées	valeurs moyennes admises	Méthode usuelle
Chlorobenzène	0,0435	0	$8{,}7^0$	1,57				
	id.	0,8	$7{,}5^5$	1,32	1,39	0,17	0,2	0,28
	id.	1,2	$7{,}0^0$	1,13	1,32	0,16		0,30
	id.	2,0	$6{,}2^0$	1,0				0,31
Benzène	0,044	0	$8{,}8^5$	2,70				
	id.	0,6	$7{,}5^0$	1,60	1,93	0,50	0,4	0,37
	id.	0,9	$7{,}1^0$	1,40	1,40	0,26		0,36
	id.	1,5	$6{,}3^5$	1,15				0,37
Mésitylène	0,045	0	9,0	4,9				
	id.	0,25	$7{,}9^5$	3,15	1,75	0,76	0,5	0,56
	id.	0,50	$7{,}3^0$	2,80	1,26	0,30		0,55
	id.	0,75	$6{,}5^5$	2,50				0,59
	id.	1,0	$5{,}8^0$					0,63
Hexaméthylbenzène	0,043	0	8,6	6,5				
	id.	0,30	7,1	3,8	1,96	1,0	1,0	0,86
	id.	0,45	6,4	3,31	1,46	1,0		0,86
	id.	0,60	$6{,}0^5$	2,6				0,84

Les valeurs C^o_y, C^o_z, $d(\nu_0)$ et les constantes K calculées par la méthode usuelle sont déjà données (I).

(*) Pour les complexes du pyrrole (I) étudiés avant ceux du phénol, les mesures expérimentales n'ont pas été effectuées avec la précision nécessaire pour permettre le calcul des constantes d'association par la méthode générale.

(*) Nous rappelons que les densités optiques ont été mesurées au nombre d'onde ν_0 pour lequel les variations de $d(\nu)$ sont les plus importantes.

usuelle présente un écart faible, mais significatif avec les autres valeurs.

B. — *Complexe chloroforme lourd-éther éthylique.*

Dans un récent mémoire [3], nous avons donné les résultats d'une étude du complexe chloroforme lourd-éther éthylique. Le recouvrement de la bande du donneur libre et de la bande du donneur associé étant trop important (voir figure 1), la méthode usuelle ne permet pas la détermination de la valeur de la constante K de ce complexe. Cette valeur a été obtenue [3] par la méthode générale décrite ci-dessus. Le chloroforme pouvant être considéré comme ne s'associant pas avec lui-même, les calculs ont été faits à l'aide de l'équation (15). Les densités optiques étaient mesurées expérimentalement au nombre d'onde ν_1 pour lequel les variations de $d(\nu)$ sont les plus grandes. A partir des mêmes résultats expérimentaux, il est possible de vérifier, ainsi que le montre le tableau II, que les équations (15) et (20) conduisent au même résultat, et donc l'approximation $C^o_z = C_z$ est ligitime dans ce cas.

Ces quelques applications montrent que la méthode générale, bien que théoriquement utilisable pour tous les complexes étudiés en solutions ternaires dans un solvant inerte, est particulièrement intéressante dans les cas où le recouvrement de la bande du donneur libre et de la bande du donneur associé est important et rend incertaine ou impossible la détermination des constantes d'association par la méthode usuelle.

TABLEAU II

Constante d'association du complexe chloroforme lourd-ether éthylique en solution dans le tétrachlorure de carbone (*)

Concentrations initiales en mol./l. C^o_y	C^o_z	$d(\nu_1)$ en cm^{-1} (pour $\nu_1 = 2243\ cm^{-1}$)	β l. mol.$^{-1}$ cm^{-1}	$\frac{\beta_1}{\beta_2}$	K l./mol. (*a*)	K l./mol. (*b*)
1,0	0	0,69	16,0	—	—	—
id.	0,25	4,69	15,6	1,08	0,1	0,1
id.	0,50	8,25	14,8	1,13	0,2	0,1
id.	0,75	12,24	13,8	1,18	0,3	0,2
id.	1,0	15,74	12,5	—	—	—
id.	1,25	—	—	1,20	0,3	0,3
id.	1,50	—	10,4	—	—	—
id.	1,75	—	—	1,25	0,4	0,4
id.	2,0	26,30	8,3	—	—	—

(*) Les données expérimentales et les valeurs (*a*) de K sont déjà publiées (tableau IV article Josien, Leicknam, Fuson [2]. Toutefois, sur ce tableau, au lieu de porter les densités optiques $d(\nu_1)$ nous avions indiqué les valeurs

$$\Delta D = d(\nu_1) - [d(\nu_1)]_{C^o_z = 0}.$$

(*a*) Valeurs de K calculées à l'aide du rapport (15) $\beta_1/\beta_2 = G_1/G_2$.
(*b*) Valeurs de K calculées à l'aide de l'équation (20).

L'un de nous (N. Fuson) tient à remercier le « National Cancer Institute of the National Institute of Health, United States Public Health Service » pour son aide financière (subvention de recherche C — 1 520).

BIBLIOGRAPHIE.

(1) N. Fuson, P. Pineau et M. L. Josien. — *J. Chim. Phys.*, 1958, 55, 452.
(2) N. Fuson et P. Pineau. — *Bull. Soc. Chim., France*, 1957, 624 (résumé de communication).
(3) M. L. Josien, J. P. Leicknam et N. Fuson. — *Bull. Soc. Chim. France* 1958, 188.

N° 32. — SUR UNE POSSIBILITÉ DE DÉTERMINER LA FORME, LES DIMENSIONS ET LA MASSE D'UNE PARTICULE RIGIDE PAR DES MESURES DE VISCOSITÉ SEULEMENT

par ROGER CERF.

[*Faculté des Sciences et Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*]

(*Manuscrit reçu le* 17.3.58.)

Je me propose de revenir ici sur le problème de la détermination des caractéristiques géométriques (forme et dimensions extérieures), ainsi que de la masse moléculaire des particules rigides par des mesures hydrodynamiques sur des solutions diluées.

Une particule rigide peut en général être assimilée à un ellipsoïde de révolution caractérisé par son volume V et son allongement *p*. Les mesures physiques conduisent à des grandeurs (constante de diffusion, viscosité intrinsèque à gradient nul, etc...) qui contiennent V et *p*, et parfois également la masse moléculaire M.

Jusqu'à présent il fallait combiner trois types de mesures pour déterminer ces trois grandeurs, la masse moléculaire pouvant d'ailleurs être obtenue par une méthode non hydrodynamique. Précisons que les quantités V et *p* sont relatives à l'ellipsoïde équivalent, c'est-à-dire à la particule solvatée, puisque c'est elle qui se comporte comme un tout au cours du processus de diffusion; la masse moléculaire de son côté s'introduit soit comme masse de la particule sèche (viscosimétrie), soit comme masse de la particule solvatée (sédimentation). Pour plus de détails sur ces questions, le lecteur pourra se reporter aux publications de SADRON (1) dont la plus ancienne date de 1942. Ajoutons que les caractéristiques de l'ellipsoïde équivalent (*) ont été déterminées pour de nombreuses particules rigides d'intérêt biologique par SADRON et ses collaborateurs (3) à l'aide de cette méthode, parfois appelée méthode de SCHERAGA-MANDELKERN, des noms de deux auteurs qui l'ont également utilisée, tout récemment (4).

Je voudrais signaler ici une possibilité de déterminer les trois grandeurs V, *p* et M qui ne fait appel qu'à des mesures de viscosité en fonction du gradient. Sur la figure, j'ai porté la quantité $[\eta]/[\eta]_0$ relative à des particules en forme d'ellipsoïdes de révolution en fonction de log G/D pour diverses valeurs de l'allongement; la valeur de l'allongement pour chacune des courbes est indiquée sur la figure; $[\eta]$ et $[\eta]_0$ représentent respectivement les viscosités intrinsèques aux gradients G et zéro; D est la constante de diffusion de rotation de la molécule L'allongement a été supposé ici supérieur à l'unité. Les courbes ont été tracées à l'aide des données

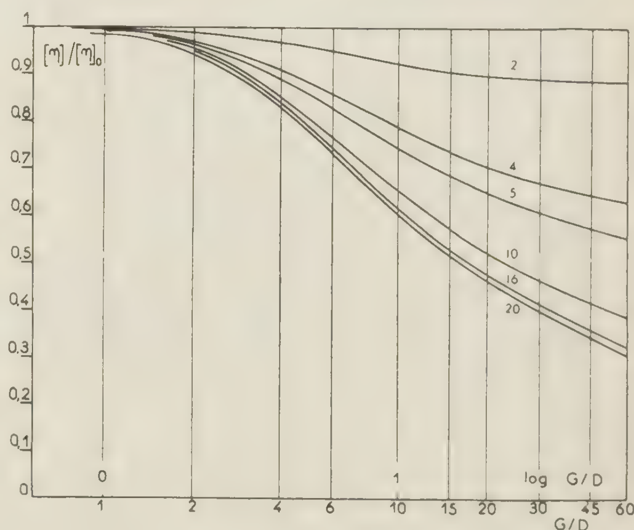


Fig. 1.

numériques de SCHERAGA (5), elles-mêmes déduites des expressions théoriques de PETERLIN (6) et de KUHN-SAITO (7), chacune des courbes théoriques correspond à une valeur déterminée de l'allongement *p*.

(*) L'expression « ellipsoïde équivalent » ne doit pas être confondue avec « particule équivalente ». Cette dernière a été utilisée pour désigner la configuration la plus probable d'une molécule en chaîne (2).

Supposons maintenant que l'on connaisse la courbe expérimentale donnant $[\eta]$ en fonction de G pour une solution monodispersée de particules rigides assimilables à des ellipsoïdes de révolution allongés. Portons les valeurs expérimentales de $[\eta]/[\eta]_0$ en fonction de log G.

Si la théorie est correcte, la courbe ainsi obtenue devra coïncider avec une des courbes calculées et une seule, celle qui correspond à l'allongement p de la particule étudiée. Pour amener les deux courbes en coïncidence, il faudra effectuer une translation de la courbe expérimentale égale à — log D. On en déduira p et D, et par suite V, puisque D est une fonction connue de V et de p (8). Finalement, connaissant V, p et $[\eta]_0$ on en déduira M par une autre formule connue (7). Les quantités V et p sont relatives à la particule solvatée; M est la masse de la particule sèche.

Pour juger de la valeur pratique de cette méthode, il faut attendre que davantage de mesures de viscosité non newtonienne aient été effectuées pour des particules rigides. Le problème de l'influence de la polydispersité devra également être examiné en temps utile.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. Sadron. — *Cahiers de Phys.*, 1942, **12**, 26. *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 22., *Progress in Biophys.*, 1953, **3**, chap. VIII, London.

(2) C. Sadron. — Voir par exemple *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 22.

(3) G. Vallet. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 649; *Thèse*, Strasbourg, 1952.
J.B. Donnet. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 300.
M. Champagne. — C.R., 1953, **237**, 521.
M. Champagne et C. Sadron. — *La Ricerca Scientifica*, 1955, 756.
M. Champagne. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 378 et 393.

(4) H. A. Scheraga et L. Mandelkern. — *J.A.C.S.*, 1953, **75**, 179.

(5) H. A. Scheraga. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1526.

(6) A. Peterlin. — *Zeits. Physik.*, 1938, **111**, 232.

(7) W. Kuhn et H. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta.*, 1945, **28**, 97.
N. Saito. — *J. Phys. Soc.* Japan, 1951, **6**, 297.

(8) F. Perrin. — *J. Phys. Rad.*, 1934, **5**, 497.

N° 33. PERTES DIÉLECTRIQUES ET COLORATION ADDITIVE DU FLUORURE DE CALCIUM

par G. JACOBS.

[*Laboratorium voor Kristalkunde, Rozier,* 6, *Gent. Belgique.*]

(*Manuscrit reçu le* 27.2.58.)

Divers auteurs ont attiré l'attention sur l'influence de l'oxygène sur les propriétés des cristaux d'halogénures alcalins (1) d'halogénures d'argent (2) et du fluorure de calcium. Cet oxygène est souvent introduit par un traitement thermique à l'air de ces cristaux. On a constaté en effet que le fluorure de calcium réagit déjà avec la vapeur d'eau à 100 °C (3). R. W. URE (4) a étudié la conductivité ionique du CaF_2 pur et dopé avec du NaF et du YF_3. Il a également constaté une nette influence de la contamination par l'oxygène.

Dans une note précédente (5) nous avons mentionné que des cristaux de CaF_2 additivement colorés présentent un maximum d'absorption diélectrique.

Nous voulons maintenant exposer quelques nouveaux résultats expérimentaux concernant des cristaux de CaF_2 contaminés par l'oxygène et colorés additivement ou non.

Nos mesures ont porté sur des cubes de 15 mm de côté de la Harshaw Chemical Company. Ils ont été sciés en lames de 1 à 1,5 mm d'épaisseur. Après un traitement thermique désiré ils ont été rodés pour éliminer une couche superficielle éventuelle de composition différente. Ensuite ils étaient polis pour des mesures optiques ou des électrodes d'argent étaient appliquées par évaporation pour des mesures diélectriques.

Pertes diélectriques de cristaux non colorés.

Un nombre considérable d'échantillons a été examiné après différents traitements thermiques. En ce qui concerne la température et la durée de ces traitements, elles variaient de 600 à 900 °C et de 4 à 5 h.

Les résultats de nos mesures sont illustrés par quelques exemples typiques dans les figures 1 à 3.

La courbe A (fig. 1) est la courbe de pertes d'un cristal sans traitement préalable à la température indiquée.

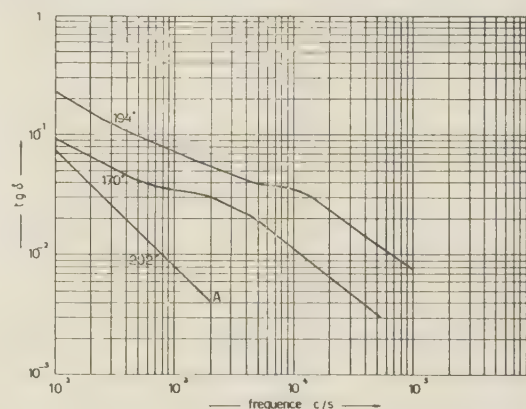


Fig. 1. — Pertes diélectriques d'un cristal non traité (A) et de l'échantillon B, chauffé à l'air à 700 °C.

Les autres courbes de la figure 1 concernent un échantillon B, chauffé à l'air à 700 °C durant 4 h. La conductibilité due aux porteurs libres est accrue et une légère absorption dipolaire apparaît. On peut interpréter ces résultats en admettant que des ions d'oxygène sont introduits dans le réseau par le traitement thermique. La charge négative supplémentaire est alors compensée par la création d'un nombre égal de lacunes d'ions de fluor. Cette addition d'ions d'oxygène a le même effet que l'addition d'ions de sodium. Les lacunes de fluor peuvent s'associer avec les ions d'oxygène et former ainsi des dipoles. Dans un champ alternatif la lacune de fluor tournera par sauts successifs autour de l'ion d'oxygène. L'énergie d'activation pour la réorientation des dipoles, dérivée d'une courbe $\log \nu_{max}$-$1/T$ est de 0,55 eV. Cette énergie d'activation est à comparer avec celle pour la migration de lacune de fluor trouvée par URE pour des

cristaux de CaF_2 dopés de sodium. Ure trouve 13 kcal molécule-gramme à 200 °C.

Lors d'un traitement thermique à plus haute température, le nombre de dipoles augmente et le maximum d'absorption diélectrique est de plus en plus prononcé. C'est le cas de l'échantillon C chauffé durant 3 h à 800 °C. Les résultats sont illustrés dans la figure 2.

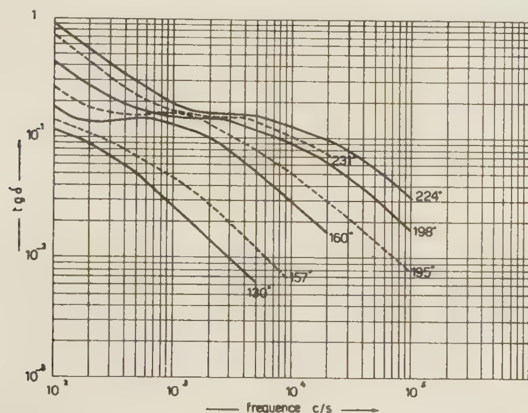


Fig. 2. — Pertes diélectriques d'un échantillon chauffé à 800°C.

Au delà de 860 °C, on ne peut plus observer de relaxation diélectrique (fig. 3). On peut raisonnablement accepter que les maxima sont masqués par la haute conductibilité due aux porteurs de charges libres. En effet, R. W. Ure a démontré qu'à cette température le cristal contient un nombre considérable d'ions de fluor intertitiels qui contribuent de plus en plus à la conductibilité. Ceux-ci ne sont pas éliminés lors du refroidissement assez rapide.

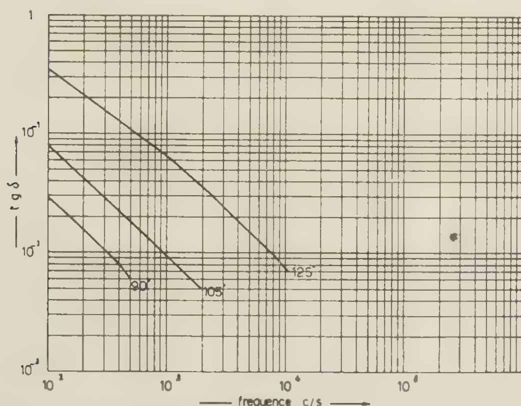


Fig. 3. — Pertes diélectrique d'un cristal chauffé à 860 °C.

Un phénomène intéressant apparaît lorsqu'uu échantillon préalablement chauffé est tenu pendant 12 h à la plus haute température des mesures diélectriques. Ceci est montré sur l'échantillon B : lors de nouvelles mesures les maxima sont déplacés vers les plus basses fréquences, et l'énergie d'activation est augmentée (de 0,55 eV à 0,63 eV). En même temps la conductibilité a diminué. Cet effet peut être dû à la migration des lacunes libres et associées vers les dislocations. Ceci est montré par les courbes pointillées de la figure 2.

Coloration additive du CaF_2 avec addition d'oygène.

De nombreux cristaux avec et sans oxygène ont été colorés additivement dans la vapeur de calcium pendant une demi-heure à différentes températures. Nous avons toujours remarqué que la coloration au-dessus de 700° provoque la formation de colloïdes. Dans ces cas, les colloïdes peuvent masquer la bande β. Quand on colorait les cristaux tels qu'ils étaient fournis, la coloration était souvent inhomogène. Ceci pouvait être évité par un revenu dans le vide à 950°. Le rapport des hauteurs des bandes α et β varie selon les échantillons reçus : dans certains cas le maximum d'absorption de la bande α était supérieur à celui de la bande β et dans d'autres cas c'était celui de la bande β qui était supérieur. Nous avons essayé de déterminer si ce rapport était influencé par l'oxygène. Nous avons toujours constaté que la colorabilité était fortement diminuée par la présence d'oxygène, mais le rapport α/β n'était presque pas affecté. Dans un seul cas où le maximum d'absorption de la bande α était 0,9 mm^{-1} et celui de la bande β 1,3 mm^{-1} après colloration à 620°, ces valeurs ont été portées respectivement à 1,3 mm^{-1} pour la bande α et 1,3 mm^{-1} pour la bande β après un chauffage à l'air à 740 °C et une coloration à 700 °C.

Un revenu préalable dans le vide peut également modifier le rapport α/β. La diminution de la colorabilité peut être comprise de la façon suivante : les ions d'oxygène sont partiellement associés aux lacunes de fluor. La coloration additive introduit une lacune de fluor et un électron. Nous proposons que cet électron soit plutôt capté par un complexe oxygène-lacune de fluor pour former un nouveau centre de couleur au détriment des bandes α et β.

Une étude détaillée de l'effet de l'oxygène sur le spectre d'absorption du CaF_2 est actuellement en cours dans ce laboratoire.

Conductibilite en courant alternatif des cristaux colores.

Des cristaux ont été colorés additivement *a*) tel que fournis *b*) après un revenu dans le vide à 950 °C et *c*) après chauffage à l'air. Dans le premier cas un

maximum de relaxation diélectrique a été observé tel que nous avons mentionné antérieurement. Dans le second cas la conductibilité est beaucoup plus élevée, ce qui masque souvent un éventuel phénomène de relaxation. La coloration additive après incorporation d'oxygène augmente également les pertes diélectriques. Ceci se comprend à l'aide de l'hypothèse proposée. En effet, si l'électron introduit par la coloration est capté par le complexe oxygène-lacune de fluor la lacune produite par la coloration sera libérée et contribuera aux pertes diélectriques. Il semble donc logique d'attribuer les maxima d'absorption diélectrique des cristaux colorés sans traitement préalable à des traces d'oxygène déjà présentes. La forte augmentation de la conductibilité des échantillons colorés après chauffage dans le vide est plus difficile à comprendre.

Un échantillon qui ne se laissait pas colorer après trois jours d'irradiation aux rayons X (40 KV, 20 mA) a été coloré à la pile BRI à Mol. Il a été exposé pendant une semaine à un flux de 10^{12} neutrons/sec. cm^2. La bande α, qui était la plus haute, avait alors un coefficient d'absorption de 1,1 mm^{-1}. Aucune relaxation diélectrique n'a pu être détectée, mais la conductibilité à basse fréquence se trouvait diminuée d'un facteur dix. Une diminution de conductibilité signifie une diminution du nombre de lacunes. Guinier a observé que dans un échantillon de LiF les lacunes se condensent en disques par irradiation à la pile, tandis que du fluor s'échappe. Un phénomène similaire pourrait avoir lieu dans le cas du CaF_2 et ceci pourrait expliquer la diminution de conductibilité.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur W. Dekeyser pour ses encouragements et pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude. Ce travail a été effectué sous les auspices de l'I.R.S.I.A. (C.E.S.).

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Aerts et Dekeyser. — *Acta Met.*, 1956, **4**, 557.
(2) J. W. Mitchell. — *Phil. Mag.* 1957, **2**, 1276.
(3) D. C. Stockbarger. — *J. Opt. Soc. Am*, 1949, **39**, 731.
(4) R. W. Ure. — *J. Chem. Phys.* 1957, **26**, 1363.
(5) G. Jacobs. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 144.

N° — 34 SUR LA VALENCE SIX DU POLONIUM

et par N. MATSUURA et M. HAISSINSKY.

[*Laboratoire Curie, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 5.3.58.)

SOMMAIRE

Le partage du polonium tétravalent aux concentrations de l'ordre de 10^{-10} M entre ses solutions acides, nitriques ou chlorhydriques, et la méthylisobutylcétone dépend peu de l'acidité entre 1 et 6 N, 80 % environ se trouvant à la température ordinaire dans la phase organique. En solution sulfurique le taux d'extraction passe, en fonction de l'acidité, par un minimum et un maximum. Quelle que soit la nature de l'acide, la présence d'un fort oxydant (Ce^{4+}, Cr^{VI}) déplace fortement l'équilibre en faveur de la phase aqueuse. La destruction de l'oxydant par l'eau oxygénée rétablit le partage initial dans le cas des ions Ce^{4+} et conduit à un partage intermédiaire avec le bichromate, sans doute par suite de la réduction incomplète de celui-ci. Le partage, en effet, dépend du rapport Cr^{3+}/Cr^{VI} ou Ce^{3+}/Ce^{4+} dans la solution. Ces expériences et l'analogie avec le tellure permettent de confirmer l'existence de la valence VI du polonium et d'assigner au potentiel du couple Po^{4+}/Po^{VI} une valeur voisine de + 1,5 volts.

Les expériences effectuées au cours des dernières années sur des quantités pondérables du polonium (1) ont définitivement établi que la valence normale de cet élément en solution aqueuse est IV. Elles ont en outre montré que les réducteurs modérés produisent la transformation $Po^{4+} \rightarrow Po^{2+}$. Quant à la valence VI admise d'après son comportement anodique en quantités impondérables, des expériences sur la même échelle ne l'ont pas confirmé.

Les premières indications en faveur de l'existence d'une valence de polonium supérieure à la normale ont été données dès 1913 par HEVESY et PANETH qui ont observé la formation d'un dépôt anodique par électrolyse des solutions nitriques acides de l'élément et l'ont considéré comme un peroxyde (2). Les conditions de cette formation ont été ensuite étudiées par JOLIOT (3) et par l'un de nous (4). Il a été notamment montré que le dépôt se redissolvait sous l'action des réducteurs et qu'en solution alcaline il est caractérisé par un potentiel critique indépendant de la nature de l'anode et de l'alcalinité. Il a été suggéré qu'il est constitué par le trioxyde de polonium hexavalent PoO_3. D'autre part, SAMARTZEVA a conclu (5) à l'existence de l'anion PoO_4^{2-} d'après ses expériences de coprécipitation en solution nitrique du polonium avec les tellurates de plomb et de potassium. Le radioélément se partageait entre les cristaux et la solution-mère suivant la loi de BERTHELOT-NERNST : $\frac{\text{Po cristaux}}{\text{Po solution}} = K$, qui est considérée comme un critère d'isomorphisme. Le polonium, par conséquent, aurait dans les cristaux la même constitution chimique que l'entraîneur TeO_4^{2-}, soit PoO_4^{2-}. Il semble cependant difficile d'admettre que l'acide nitrique soit un oxydant suffisant pour la transformation $Po^{IV} \rightarrow Po^{VI}$ et on connaît des cas d'« adsorption anormale », où la loi de BERTHELOT-NERNST est vérifiée apparemment pour un microcomposant ayant une constitution chimique différente de celle du macrocomposant.

Plus récemment on a essayé (6) de préparer dans une atmosphère d'oxygène par voie thermique le trioxyde PoO_3 sur des quantités de l'ordre du milligramme, mais sans succès. De plus, lors de l'électrolyse du polonium en solution nitrique sur l'échelle du curie on n'observe pas de dépôt appréciable de peroxyde. Ces faits ne contredisent pas la possibilité d'existence de Po^{VI} et s'expliquent probablement par les effets du rayonnement intense α. On sait, en effet, que les états d'oxydation supérieurs de divers éléments, instables relativement à leurs états de valence inférieurs, se décomposent tant à l'état sec qu'en solution soit sous les effets de radiations ionisantes extérieures, soit par leur propre rayonnement α. L'hexafluorure de plutonium par exemple se dissocie en PuF_4 et F_2 (7), bien que l'activité spécifique de ^{239}Pu soit plus de 60 000 fois plus faible que celle de ^{210}Po. On ne connaît pas de trixodyde de plutonium. Le bioxyde de curium CmO_2 a été préparé récemment (8) sur l'isotope ^{244}Cm de 19 ans, tandis qu'avec l'isotope habituel, ^{242}Cm, dont la période de 162 j et qui a par conséquent une activité spécifique beaucoup plus élevée, une telle préparation n'a pas réussi. Pour le dépôt anodique du polonium lui-même on a observé dans notre laboratoire que lorsqu'il est obtenu dans une solution acide contenant quelques

dizaines de millicuries par cm³, il passe avec la prolongation de l'électrolyse de nouveau en solution au fur et à mesure que s'y accumule de l'eau oxygénée.

Il nous a semblé néanmoins intéressant d'essayer de mettre en évidence l'existence de polonium hexavalent par une autre voie, notamment par la méthode de partage entre solvants. En choisissant en effet un solvant susceptible d'extraire la majeure partie du polonium tétravalent de ses solutions aqueuses, on pouvait s'attendre à ce qu'en présence d'un oxydant approprié le coefficient de partage soit suffisamment modifié pour qu'on puisse en conclure à un changement d'état d'oxydation du radioélément. Nous allons voir que la méthylisobutylcétone, ou hexone, est effectivement un tel solvant. Il aurait été intéressant de disposer encore d'un solvant qui présenterait les caractéristiques inverses : forte extraction de la valence supérieure et extraction réduite de polonium tétravalent. Malheureusement les divers solvants que nous avons essayés ne répondent pas à ces conditions, soit qu'ils présentent un coefficient de partage défavorable (éther, hexane, nitrobenzène, cyclohexane) soit qu'ils réduisent rapidement la valence supérieure (acétylacétone, alcools amyliques, cyclohexanol, acétate d'éthyle). Notons que CAIRO avait déjà observé ([9]) une diminution du taux d'extraction du polonium par la diisopropylcétone en présence de CrO_3 ou Cl_2, mais cette étude n'avait pas un caractère quantitatif.

Conditions experimentales.

Sauf indication contraire, les expériences ont été réalisées sur de petites quantités de polonium, de 0,75 microcurée par cm³, soit 10^{-10} M environ, afin d'éviter les effets déjà mentionnés d'un rayonnement intense. Le polonium a été préparé et purifié par dépôt spontané sur argent, puis par dépôt anodique en solution nitrique sur or. Nous avons étudié les solutions nitriques, chlorhydriques et sulfuriques. Les sels cériques, le bichromate de potassium et le chlore ont été choisis comme oxydants.

Pour assurer l'oxydation éventuelle complète, la solution polonifère, rendue généralement 0,01 M en oxydant, a été chauffée sur bain-marie pendant une heure. Après refroidissement, le partage du polonium entre les solutions aqueuses acides 1 à 6 N et l'hexone a été effectué dans des tubes bouchés contenant 1 cm³ de chaque phase.

L'équilibre de partage est rapidement atteint après une minute environ, et les résultats présentent une bonne reproductibilité du moins dans les solutions très acides.

On dosait le polonium dans chaque phase à l'aide d'une installation piézoélectrique habituellement employée au Laboratoire Curie, après évaporation à sec et addition d'une petite quantité d'acétone à la phase organique. En présence de produits non volatils (H_2SO_4, Ce^{4+}, $Cr_2O_7^{2-}$) on extrayait le polonium de la phase aqueuse par l'hexone en présence d'un excès d'iodure de potassium : le taux d'extraction dépasse alors, sans doute par formation d'un hexaiodopolonite, 99 % en une seule opération. Une observation analogue a été déjà faite par CAIRO ([9]) pour l'extraction avec la diisopropylcétone.

Résultats experimentaux.

La figure 1, où on a porté le pour cent d'extraction en fonction de la normalité de HNO_3, montre que le partage du polonium entre ses solutions nitriques et l'hexone dépend très peu de l'acidité et est de l'ordre de 80 %. En ajoutant du nitrate cérique à la solution dans les conditions décrites plus haut le taux d'extraction devient inférieur à 5 %. Enfin, si on détruit l'oxydant par addition à l'ébullition de H_2O_2 qui transforme Ce^{4+} en Ce^{3+}, le taux d'extraction redevient pratiquement le même que celui qu'on mesure en l'absence de tout réactif. On sait que l'eau oxygénée réduit aussi le dépôt anodique du polonium ([3]). Ces expériences montrent déjà que sous l'effet d'un fort oxydant le polonium tétravalent se transforme en un nouvel état qui ne pourrait être qu'une valence supérieure. D'après la position du polonium dans le système périodique, le nouvel état est hexavalent. Nous avons tenu cependant à confirmer cette conclusion à l'aide d'un autre oxydant et dans d'autres milieux.

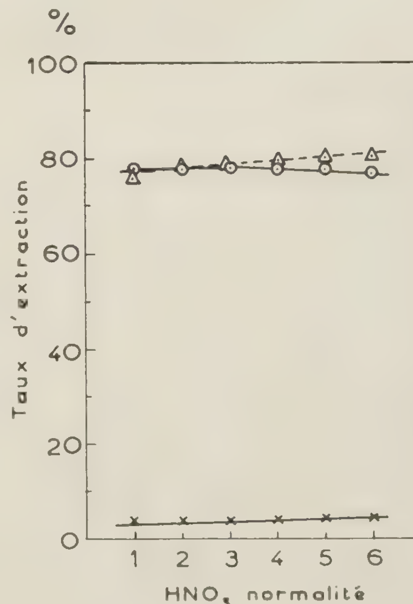


Fig. 1. — Extraction du polonium par l'hexone en solution nitrique : △ sans oxydant; ⊙ en présence de Ce^{4+}; x *id* + H_2O_2.

La figure 2 montre que le bichromate a le même effet sur le taux d'extraction que le nitrate cérique.

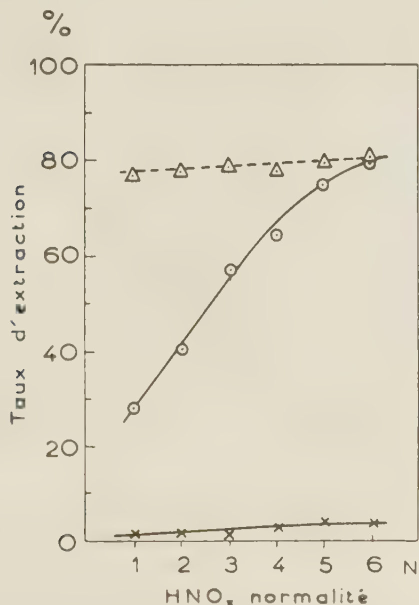


Fig. 2. — Extraction du polonium par l'hexone en solution nitrique : △ sans oxydant; ⊙ en présence de $Cr_2O_7^{2-}$-0,01 M; × *id.* + H_2O_2.

Après addition de H_2O_2, la courbe de partage s'écarte cependant de la droite initiale, surtout pour les solutions les moins acides. Nous pensons que cette différence est due à la destruction incomplète du bichromate par l'eau oxygénée. Nous allons voir en effet que des quantités minimes de bichromate sont suffisantes pour abaisser considérablement le taux d'extraction.

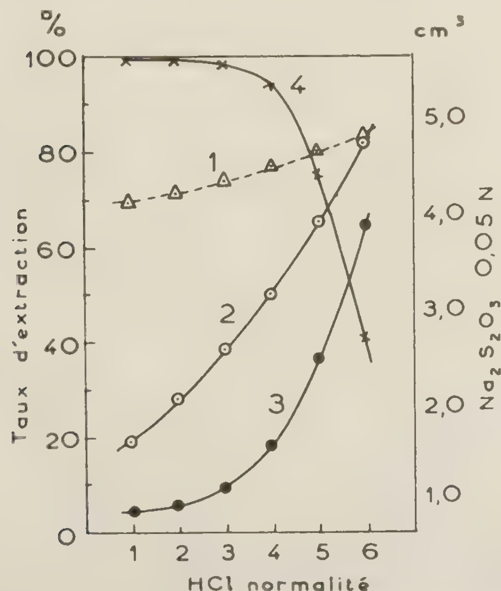


Fig. 3. — Extraction du polonium en solution chlorhydrique : △ sans oxydant; ⊙ en présence de $Cr_2O_7^{2-}$ 0,01 M après chauffage à 80 °C; • *id.* à froid; × nombre de cm³ de $N_2S_2O_3$ 0,05 N consommés pour réduire $Cr_2O_7^{2-}$.

Les expériences sont plus délicates à effectuer en solution chlorhydrique par suite de l'attaque des ions Cl^- par les forts oxydants. Celle-ci est cependant plus lente avec le bichromate qu'avec les ions cériques et nous avons mesuré le taux d'extraction du polonium pour diverses acidités de 1 à 6 N en l'absence et en la présence de $K_2Cr_2O_7$. Les résultats sont reproduits dans la figure 3, où la courbe 1 se rapporte de nouveau à l'extraction en l'absence d'oxydant et la courbe 2 est obtenue en présence de $Cr_2O_7^{2-}$ 0,01 M après un contact sur bain-marie, comme auparavant, pendant une heure. La variation du partage avec l'acidité sans chauffage préalable est représentée sur la courbe 3 qui a une allure analogue à celle de 2 mais correspond à des taux d'extraction plus bas. Ceci résulte du fait qu'il se détruit par chauffage davantage de chrome hexavalent. La courbe 4 exprime la variation avec l'acidité de la quantité de $Na_2S_2O_3$ 0,05 N nécessaire pour réduire complètement l'oxydant en solution (exempte de polonium) après chauffage au bain-marie pendant une heure. On voit que dans les solutions plus acides il reste moins de bichromate et donc plus de Cr^{3+} que dans les solutions moins acides. Nous verrons que l'aug-

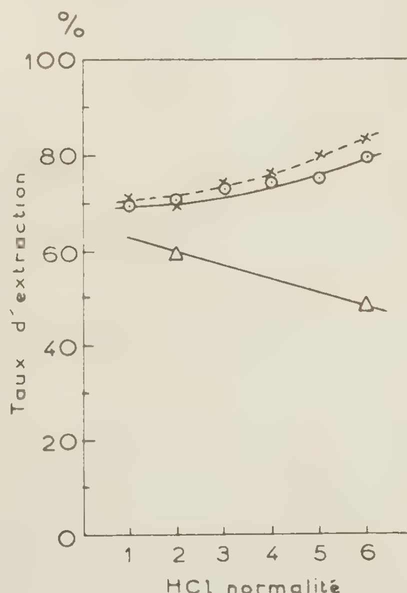


Fig. 4. — Extraction du polonium en solution chlorhydrique : x sans oxydant; ⊙ en présence de Cl_2 0,01 M; △ en présence de Cl_2 à saturation.

mentation du rapport Cr^{3+}/Cr^{VI} est favorable à l'extraction.

On pouvait penser que le chlore formé par oxydation des ions Cl^- soit capable lui aussi d'oxyder Po^{IV}. La figure 4 montre cependant que son pouvoir oxydant est très faible : lorsque sa concentration est 0,01 M le taux d'extraction diminue à peine dans HCl 5 ou 6 N ; en solution saturée en chlore (0,1M) on a un effet plus important mais toujours inférieur à ceux observés avec le bichromate ou les sels cériques.

Enfin, en solution sulfurique et sans oxydant, le taux d'extraction varie d'une façon singulière avec l'acidité en passant par un minimum et un maximum (fig. 5). Un phénomène analogue a été déjà observé ([10]) en étudiant la migration des ions

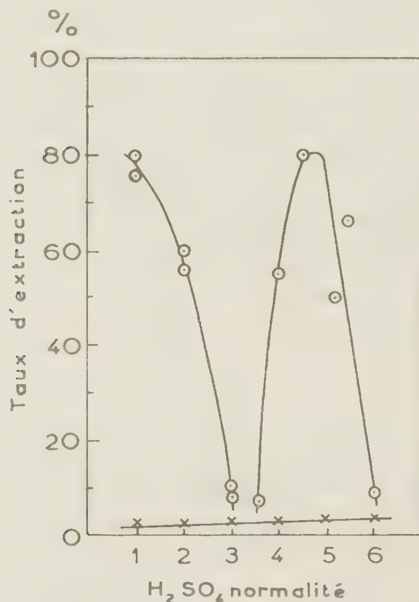


Fig. 5. — Extraction du polonium en solution sulfurique : ⊙ sans oxydant; × en présence de $Ce(SO_4)_2$ 0,01 M.

du polonium dans un champ électrique : le rapport $\frac{\text{migration vers la cathode}}{\text{migration vers l'anode}}$ passe aussi par un minimum lorsque l'acidité varie entre 0,1 et 5 N. L'augmentation de la fraction de polonium chargée positivement avec l'acidité a été interprétée en admettant que les complexes anioniques formés aux acidités modérées sont partiellement détruits ou modifiés aux acidités plus élevées.

Quoi qu'il en soit, l'addition de $Ce(SO_4)_2$ aux solutions sulfuriques conduit à un abaissement général du taux d'extraction et la courbe correspondante (fig. 5) est tout à fait semblable à celle qu'on obtient en solution nitrique ou chlorhydrique. Après destruction du sel cérique par l'eau oxygénée et élimination de celle-ci la courbe de partage présente de nouveau une allure complexe avec des maxima et un minimum.

L'ensemble de ces expériences montre ainsi qu'en solution nitrique ou sulfurique, les ions cériques oxydent le polonium tétravalent, tandis que le bichromate a le même effet en milieu nitrique et un effet plus limité, dépendant probablement de la présence plus ou moins importante des ions Cr^{3+}, en solution chlorhydrique et qu'enfin, le chlore produit aussi une faible action oxydante. Ces résultats conduisent à penser que le taux de l'oxydation est conditionné par le potentiel électrochimique normal du couple : forme oxydée/forme réduite de l'agent ajouté (Ce^{4+}, $Cr_2O_7^{2-}$ ou Cl_2) et du rapport de concentrations des deux formes qui détermine le potentiel réel du mélange conformément à l'équation de NERNST-PETERS. Il serait alors possible de déterminer le potentiel électrochimique normal du couple Po^{IV}/Po^{VI} en admettant que :

1. Le taux d'extraction du polonium mesuré en présence d'un oxydant correspond dans les conditions optima au partage de la valence VI entre les deux phases;

2. Le polonium se répartit entre les deux phases, dans chacun de ses états d'oxydation, avec un coefficient de partage ayant une signification thermodynamique, étant notamment indépendant de la concentration initiale du moins dans un domaine limité de celle-ci;

3. Le rapport Po^{IV}/Po^{VI} dans la phase aqueuse avant l'extraction est déterminé par le rapport des concentrations forme réduite/forme oxydante (Ce^{3+}/Ce^{4+}) dont dépend le potentiel électrochimique réel du système;

4. Les processus de redox étudiés sont réversibles ou voisins de la réversibilité;

5. Les formes chimiques du polonium tétra- et hexavalent sont connues de sorte qu'on puisse tenir compte de l'influence éventuelle de l'acidité sur le potentiel.

Il est difficile d'apporter des preuves incontestables en faveur de l'hypothèse 1, car on peut aussi penser que les faibles taux d'extraction observés en présence des oxydants soient dus à une oxydation incomplète de la valence IV. L'étude de l'extraction en présence d'une quantité fixe de Ce^{3+} ou de Cr^{3+} (0,01 M) et d'une quantité variable de l'oxydant rend cependant notre supposition très vraisemblable. Pour le montrer, introduisons un coefficient de partage global D, défini comme suit :

$$D = \frac{(Po^{VI})_o + (Po^{IV})_o}{(Po^{VI})_a + (Po^{IV})_a} \qquad (1)$$

où l'indice *o* se rapporte à la phase organique et *a* à la phase aqueuse.

Dans la figure 6 on a porté log D en fonction du log du rapport des concentrations $(Ce^{4+})/(Ce^{3+})$ pour deux normalités de l'acide nitrique, 2 et 6 N. On voit que D varie continuellement avec ce rapport

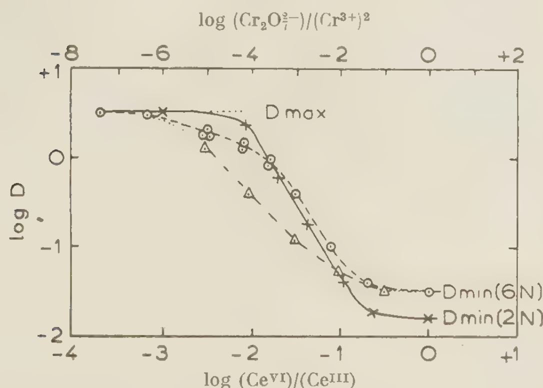


Fig. 6. — Extraction du polonium en présence de Ce^{4+}/Ce^{3+} et Cr_2O^{4-}/Cr^{3+}. × Ce^{4+}/Ce^{3+}, HNO_3 2 N; ⊙ *id.* HNO_3 6 N ⊙ $Cr^2O_7^{2-}/Cr^{3+}HNO_3$ 6 N.

en tendant dans les deux cas vers la même limite aux faibles concentrations de l'oxydant (D_{max} correspondant à l'extraction de Po^{IV} pur) et à des limites peu différentes pour un rapport $\frac{(Ce^{4+})}{(Ce^{3+})} = 1$ (D_{min} correspondant à l'oxydation totale et extraction de Po^{IV} pur). Nous verrons que l'influence de l'acidité sur le comportement de ce système se manifeste encore autrement.

La même opération faite pour le rapport log D/log $\frac{(Cr_2O_7^{2-})}{(Cr^{3+})}$ en solution HNO_3 6N conduit à des valeurs de D_{max} et D_{min} égales à celles que nous avons trouvées pour le cérium dans le même milieu (fig. 6).

En admettant donc la réalité de l'hypothèse 1, les taux d'extraction au maximum et au minimum correspondent aux coefficients de partage, à la température ordinaire, des deux états d'oxydation du polonium entre la phase aqueuse et l'hexone :

$$D_{max} = D^{IV} = \frac{(Po^{IV})_o}{(Po^{IV})_a} \text{ en l'absence d'oxydant} \quad (2)$$

$$D_{min} = D^{VI} = \frac{(Po^{VI})_o}{(Po^{VI})_a} \text{ en présence de } Ce^{4+} \text{ ou de } Cr^{VI} \text{ (0,01 M)} \quad (3)$$

Pour vérifier la constance de ces deux coefficients on a mesuré les taux d'extraction par l'hexone du polonium en solution nitrique 6N, lorsque la concentration de celui-ci varie entre 10^{-11} et 10^{-8} M environ en présence et en absence d'ions Ce^{4+} (0,01 M). Les courbes de la figure 7 qui expriment les résultats de ces mesures montrent que le coefficient de partage est vérifié pour chacun des deux états d'oxydation seulement dans un domaine limité de concentration : avec la diminution de celle-ci le partage croît en faveur de la phase organique. Un résultat analogue a été obtenu par Poskanzer *et al.* [11] lors d'une étude sur le partage des halogénures de Ga^{III} et d'In^{III} entre leurs solutions aqueuses et l'éther 2-chloroéthylique. L'effet est attribué par ces auteurs à l'augmentation de l'ionisation des complexes acides extrayables avec la diminution de la concentration.

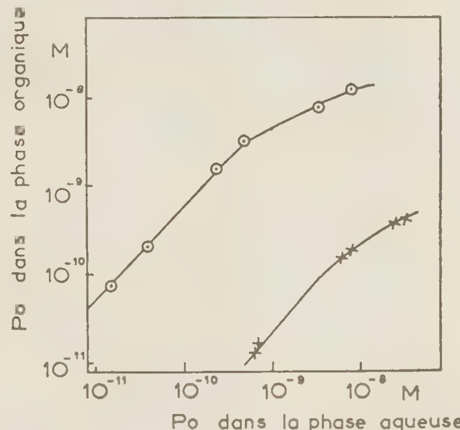


Fig. 7. — Variation du partage du polonium avec la concentration : ⊙ sans oxydant; x en présence de Ce^{4+} 0,01 M.

Quant à la reversibilité (condition 4), on sait que cette condition est vérifiée pour le potentiel du couple Ce^{4+}/Ce^{3+}, mais d'après les mesures de Noyes et Garner [12] et de Smith et Getz [13] et d'après nos propres mesures ce potentiel varie avec l'acidité. Nous avons trouvé pour un vaste domaine de variation de $(Ce^{4+})/(Ce^{3+})$ dans HNO_3 2N : $E(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1{,}58$ *v* tandis que dans HNO_3 6N, $E = 1{,}64$ *v* si le rapport $(Ce^{4+})/(Ce^{3+})$ ne descend pas au-dessous de 1/50 environ; aux dilutions plus fortes de (Ce^{4+}), à concentration fixe de (Ce^{3+}) et égale à 0,01 M, on observe une chute brusque du potentiel. Cette diminution de même que l'effet de l'acidité sont dus sans doute à l'augmentation de formation de complexes de l'une ou de l'autre forme du couple ou de toutes les deux avec la concentration relative de l'anion.

On sait, d'autre part, que le potentiel du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ n'est pas réversible tout au moins en l'absence de catalyseurs. Il est très probablement de même pour le couple Po^{VI}/Po^{IV}. On peut, en effet, admettre avec beaucoup de vraisemblance que le polonium tétravalent est présent en solution très acide sous la forme $[PoX_6]^{2-}$, plus ou moins dissociable, mais on ne peut faire que des hypothèses plausibles sur les formes de l'état d'oxydation VI.

On peut envisager soit la forme d'un oxy-anion PoO_4^{2-}, soit, en tenant compte de l'évolution de propriétés acide-base et métalloïde-métal dans le groupe VI *b* du système périodique, la formule générale $Po(OH)_xX_{6-x}$ ou des formules dérivées de celle-ci comme $PoO(OH)X_3$, PoO_2X_2, etc. Il est donc en tout état de cause difficilement concevable que le processus de rédox s'effectue réversiblement par simple transfert électronique sans rupture de liaisons plus ou moins covalentes.

La comparaison des résultats que nous avons obtenus pour les divers systèmes étudiés montrent également que les réactions d'oxydation ne sont pas toujours réversibles. En effet, quelles que soient les formes chimiques réelles des espèces ioniques en question, les réactions d'oxydation s'expriment schématiquement par les équations :



$$2\,Ce^{IV} + Po^{IV} = 2\,Ce^{III} + Po^{VI} \qquad (4)$$

et



$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ Po^{IV} = 2\ Cr^{III} + 3\ Po^{VI} \qquad (5)$$

Il en résulte qu'en solution aqueuse :

$$\log\frac{(Po^{VI})}{(Po^{IV})} = 2\log\frac{(Ce^{IV})}{(Ce^{III})} + \text{Cte.} \qquad (6)$$

et

$$\log\frac{(Po^{VI})}{(Po^{IV})} = 1/3\log\frac{(Cr_2O_7^{2-})}{(Cr^{III})^2} + \text{Cte.} \qquad (7)$$

Pour vérifier la validité de ces relations remarquons d'abord que l'équation (1) peut s'écrire sous la forme

$$(Po^{IV})_o - D(Po^{VI})_a = D(Po^{VI})_a - (Po^{VI})_o \qquad (8)$$

et en tenant compte de (2) et (3) :

$$(D - D^{IV})(Po^{IV})_a = (D^{VI} - D)(Po^{VI})_a$$

soit

$$\frac{(Po^{IV})_a}{(Po^{VI})_a} = \frac{D - D^{VI}}{D^{IV} - D} \qquad (9)$$

En désignant encore la concentration totale de Po^{IV} dans la phase aqueuse avant l'extraction par $(Po^{IV})_t = (Po^{IV})_a + (Po^{IV})_o$, celle de Po^{VI} par $(Po^{VI})_t = (Po^{VI})_a + (Po^{VI})_o$, on a :

$$\frac{(Po^{VI})_t}{(Po^{IV})_t} = \frac{(Po^{VI})_a(1 + D^{VI})}{(Po^{IV})_a(1 + D^{IV})} \qquad (10)$$

et en tenant compte de (9) :

$$\frac{(Po^{VI})_t}{(Po^{IV})_t} = \frac{D - D^{VI}}{D^{IV} - D} \times \frac{1 + D^{VI}}{D^{IV} - D} \qquad (11)$$

Nous avons utilisé cette équation pour vérifier, d'après les taux d'extraction, en présence de cérium dans HNO_3 2 et 6 N et en présence de bichromate dans HNO_3 6N, la validité des équations (6) et (7)

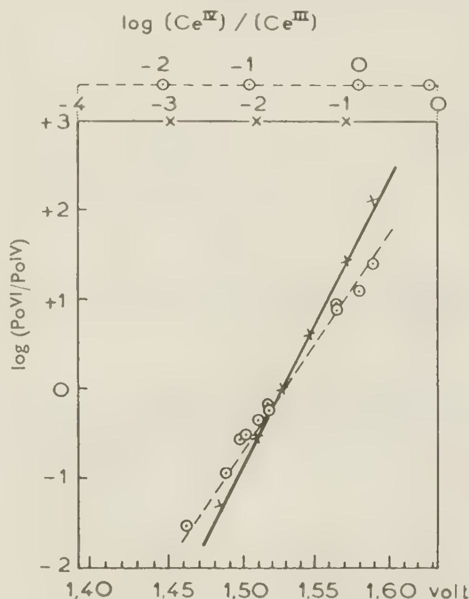


Fig. 8. — Variation du log (Po^{VI}/Po^{IV}) avec log (Ce^{IV}/Ce^{III}) : × HNO_3 2N; ⊙ HNO_3 6N.

dont il résulte

$$\log(Po^{VI}/Po^{IV})_a - \frac{1}{3}\log(Cr_2O_7^{2-} - Cr^{3+}) = \text{cte}$$

et $\log(Po^{VI}/Po^{IV})_a - 2\log(Ce^{IV}/Ce^{III}) = \text{cte}$

Le tableau 1 reproduit ce calcul, à titre d'exemple, pour le cérium dans HNO_3 2N à une concentration initiale de $Po^{IV} = 1.10^{-10}$ M et à concentration

TABLEAU I

Partage du polonium entre HNO_3 2 N, et l'hexone en équilibre avec le couple Ce^{IV}/Ce^{III}.

	Ce^{IV} 10^{-3} M	$\log(Ce^{IV}/Ce^{III}) = a$	D mesuré	$\log\frac{D^{IV} - D}{D - D^{VI}}$	$\log\left(\frac{Po^{VI}}{Po^{IV}}\right)_t = b$	$b - 2a$	moyenne
1	5,23	$\bar{1}$,355	0,018	2,842	2,175	3,46	
2	2,61	$\bar{1}$,057	0,041	2,102	1,435	3,32	
3	1,04	$\bar{2}$,659	0,195	1,285	0,618	3,30	3,357
4	0,52	$\bar{2}$,353	0,60	0,724	0,057	3,35	(± 1,8 %)
5	0,21	$\bar{3}$,960	1,50	0,170	1,503	3,39	
6	0,10	$\bar{3}$,662	3,07	1,314	2,647	3,32	

constante de C^{III} égale à 0,0228 M. Les valeurs de D^{IV} et D^{VI} sont données par la figure 6 : $D^{IV} = 3{,}70$ et $D^{VI} = 0{,}0126$.

Les résultats des calculs pour le cérium sont donnés sous une autre forme dans la figure 8, où $\log\left(\frac{Po^{VI}}{Po^{IV}}\right)_t$ est porté en fonction de $\log\left(\frac{Ce^{IV}}{Ce^{IV}}\right)$ (abscisses supérieures). On voit que la pente a la valeur théorique 2 pour HNO_3 2 N, mais elle est de 1,5 pour HNO_3 6N. Il est probable que ce dernier résultat soit également une conséquence de la formation accrue de complexes entre les anions et les ions Ce^{4+} et Ce^{3+} dont les activités thermodynamiques seraient alors considérablement diminuées.

La figure 9 reproduit les résultats par le bichromate en solution nitrique (courbe 1). La variation de $\log\left(\frac{Po^{IV}}{Po^{VI}}\right)$ avec $\log\left(\frac{Cr_2O^{2-}{}_7}{Cr^{III}}\right)$ n'est linéaire que dans un domaine limité. Dans ce domaine la pente a la valeur théorique 1/3. Dans la même figure on a tracé la courbe (2) correspondant au milieu chlorhydrique (en utilisant les résultats de la figure 3) à *acidité variable*. Il est plutôt surprenant que malgré cela on obtient une droite dont la pente est de nouveau 1/3. Il est difficile de savoir s'il s'agit d'un accord fortuit ou si, peut-être, la présence d'ions Cl^- rend le système plus réversible.

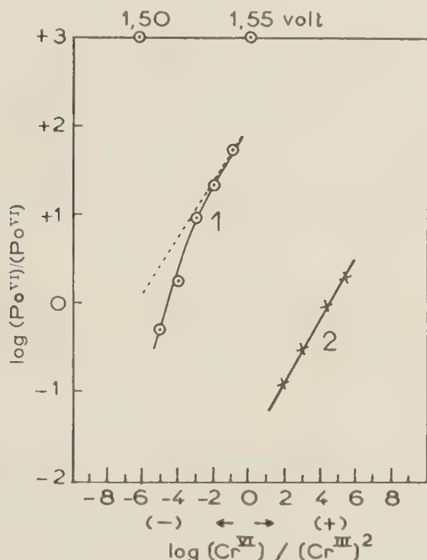


Fig. 9. — Variation du log (Po^{VI}/Po^{IV}) avec log (Cr^{VI}/Cr^{III}) : ⊙ HNO_3 6 N; x HCl.

Par suite de ces résultats et considérations nous n'attribuons pas au potentiel que nous allons calculer une réelle signification thermodynamique mais seulement une valeur d'orientation qui permet de situer du point de vue pratique et approximatif le couple Po^{VI}/Po^{IV} dans la série d'autres couples rédox.

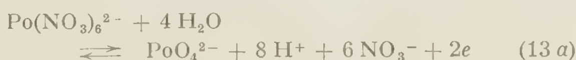
Bien que d'après ce que nous venons de voir, les mesures avec le cérium en solution HNO_3 2N méritent plus de confiance que les autres systèmes, nous effectuerons le calcul pour tous les quatre systèmes afin de voir s'ils ne conduisent pas à des résultats cohérents.

Notons que le seul fait que le dépôt anodique du polonium est réduit par le propre rayonnement α indique un potentiel au moins égal à 1 volt environ. On ne connaît pas, en effet, des oxydants dont le potentiel est inférieur à cette valeur et qui soient réduits par ce rayonnement.

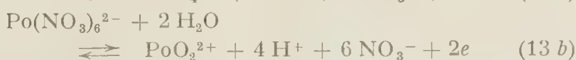
Les valeurs de log (Ce^{4+}/Ce^{3+}) indiquées dans la figure 8 permettent de calculer immédiatement les potentiels correspondants, à l'aide de l'équation :

$$E = E_0 + 0{,}029 \log\left(\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}}\right) \qquad (12)$$

en remplaçant E_0, potentiel normal, par sa valeur $+\,1{,}58\ v$ pour les solutions HNO_3 2N et $+\,1{,}64\ v$ pour les solutions 6N (abscisses inférieures de la figure 8). Pour établir une relation entre les valeurs d'E et les $\log\left(\frac{Po^{VI}}{Po^{IV}}\right)_t$ correspondants nous écrirons pour les réactions d'électrode de ce dernier couple trois équations qui tiennent compte des diverses hypothèses sur la forme chimique de Po^{VI} qui ont été mentionnées plus haut :



$$Po(NO_3)_6^{2-} + 4\,H_2O \rightleftharpoons PoO_4^{2-} + 8\,H^+ + 6\,NO_3^- + 2e \qquad (13\,a)$$



$$Po(NO_3)_6^{2-} + 2\,H_2O \rightleftharpoons PoO_2^{2+} + 4\,H^+ + 6\,NO_3^- + 2e \qquad (13\,b)$$



$$Po(NO_3)_6^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Po(OH)_2^{4+} + 2\,H^+ + 6\,NO_3^- + 2e \qquad (13\,c)$$

En supposant que les ions $Po(NO_3)_6^{2-}$ se mettent rapidement en équilibre avec Po^{4+}, à ces réactions correspondent les relations suivantes pour le potentiel du couple $(Po^{VI}Po^{4+})$:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{(PoO_4^{2-})\,(NO_3^-)^6\,(H^+)^8}{(Po^{4+})} \qquad (14\,a)$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{(PoO_2^{2+})\,(NO_3^-)^6\,(H^+)^4}{(Po^{4+})} \qquad (14\,b)$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{Po(OH)_2^{4+}(NO_3^-)^6(H^+)^2}{(Po^{4+})} \qquad (14\,b)$$

On calcule le potentiel normal E_0 à l'aide de la valeur de E, connue d'après le rapport $Ce^{4+}Ce^{3+}$ (fig. 8), de $\log\left(\frac{Po^{4+}}{Po^{VI}}\right)$ à l'aide de l'équation (11) et en remplaçant les concentrations (NO^-) et (H^+) par leurs activités thermodynamiques. Ces activités sont données par LATIMER [14] pour HNO_3 jusqu'à 4 N seulement

nous les avons extrapolées jusqu'à HNO_3 6N. Un calcul analogue a été fait pour l'oxydation par $Cr_2O_7^{2-}$ en solution nitrique et chlorhydrique en prenant pour le potentiel normal du couple $\frac{Cr_2O_7^{2-}}{Cr^{III}}$ la valeur + 1,44 v, d'après les données de Bichowsky et Rossini ([15]). Les valeurs de E_o ainsi calculées sont données dans le tableau 2.

TABLEAU II

Potentiel, en volts, du couple Po^{VI}/Po^{4+} calculé à l'aide de la

	I	II	III	IV
relation	Ce^{4+} $HNO_3$2 N	Ce^{4+} HNO_3 6N	$Cr_2O_7^{2-}$ HNO_3 6N	$Cr_2O_7^{2-}$ HCl
14*a*	1,44	1,40	1,22	1,13
14*b*	1,48	1,46	1,42	1,36
14*c*	1,50	1,49	1,53	1,51

Il est curieux de constater la cohérence des valeurs qu'on observe en admettant pour Po^{VI} la forme $Po(OH)_2^{4+}$. Le potentiel normal du couple Po^{VI}/Po^{IV} serait alors 1,51 ± 0,02 volts. Nous pensons cependant que les résultats obtenus avec les systèmes II et IV sont douteux et nous n'attribuerons une signification réelle qu'à ceux qui résultent des mesures avec le cérium en milieu HNO_3 2N. Même alors on peut conclure que le potentiel normal du couple Po^{VI}/Po^{4+} est très voisin de 1,5 volts, quelle que soit la forme chimique du polonium hexavalent en solution aqueuse acide. Cette valeur explique parfaitement l'instabilité des composés de polonium de valence six dans un champ de radiation intense. Il est possible que les expériences sur cet état seront plus aisées à l'échelle pondérable, lorsqu'on disposera de quantités suffisantes de ^{208}Po ou ^{209}Po, isotopes à vies beaucoup plus longues que celle de ^{210}Po et à activités spécifiques bien moindres.

L'un de nous (N. M.) exprime sa reconnaissance à la Fondation Nishina du Japon pour avoir mis à sa disposition les moyens matériels nécessaires à la réalisation de ce travail au Laboratoire Curie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. W. Bagnall. — *Chemistry of Rare Radioelements*, Londres 1957.
(2) F. Paneth et G. V. Hevesy. — *Wien. Ber.*, 1913, **122** 1049; 1914, **123**, 1619.
(3) F. Joliot. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 119.
(4) M. Haïssinsky. — *Ibid.*, 1932, **29**, 433; 1933, **30**, 27.
(5) A. G. Samartzeva. — *C. R. Acad. Sci. URSS.*, 1941, **33**, 506.
(6) H. V. Moyer. — *Polonium, Oak Ridge, E.U.*, 1956,
(7) A. F. Florin, I. R. Tannenbaum et J. F. Lemons. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **2**, 379.
(8) L. B. Asprey, G. H. Ellinger, S. Fried et W. H. Zachariasen. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 5825.
(9) Cairo. — Conférence de Genève pour les Applications pacifiques de l'énergie atomique, 1955, P 1028.
(10) M. Haissinsky. — *C. R.* 1932, **195**, 131.
(11) A. M. Poscanzer, R. J. Dietz, E. Rudzitis, J. W. Irvine et C. D. Coryell. — Conférence UNESCO Paris, 1957, NS/RIC/36.
(12) A. A. Noyes et C. S. Garner. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1264.
(13) G. F. Smith et C. A. Getz. — *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1938, **10**, 191.
(14) W. M. Latimer. — *Oxidation States*, New-York, 1952.,
(15) R. R. Bichowsky et F. D. Rossini. — *Thermochemistry*, New-York, 1936.

N° 35. — L'INFLUENCE DE LA LUMIERE SUR LA CAPACITÉ D'ADSORPTION ET L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS

Th. WOLKENSTEIN et S. M. KOGAN.

[*Institut de Chimie physique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.*]

(*Manuscrit reçu le* 26.4.58.)

1. — Introduction.

Nous allons caractériser la capacité d'adsorption de surface relativement aux molécules gazeuses d'un type donné, par le nombre total N de ces molécules retenues par unité de surface en état d'équilibre avec la phase gazeuse (sous une pression P et une température T données). On sait que la capacité d'adsorption de surface d'un semi-conducteur peut être modifiée (augmentée ou diminuée) par illumination avec un rayonnement qu'absorbe ce semi-conducteur.

Cet effet a été découvert par HEDVALL [1] sur des solutions de colorants organiques. Plusieurs auteurs l'ont observé ensuite et étudié en détail sur les gaz (pour différents adsorbants et gaz adsorbés et différentes fréquences). Nous noterons à ce propos les travaux de A. N. TÉRÉNINE et de ses collaborateurs [2] sur la photo-adsorption et de la photo-désorption gazeuse. Parmi les travaux récents on pourrait indiquer également les mémoires de KOBAYASHI et de KAWAJI [3] qui ont observé la photo-adsorption sur un sulfure de zinc phosphorescent. On pourrait citer de même les travaux de MELNICK [21], de MIASNIKOV et PCHÉJETSKI [4] qui ont observé la photo-désorption de l'oxygène sur ZnO.

On observe généralement les variations de la capacité d'adsorption de surface grâce aux variations de pression dans l'enceinte d'adsorption, qui accompagnent l'apparition ou la disparition de la lumière. Dans certains cas l'illumination provoque une chute de pression (photo-adsorption), dans d'autres cas, par contre, la lumière provoque une augmentation de pression (photo-désorption). On n'a pas réussi à préciser jusqu'ici les causes de ces effets contradictoires. La résolution de ce problème fera l'objet de recherches expérimentales ultérieures. Dans certains cas la lumière ne provoque aucune variation de pression dans l'enceinte d'adsorption (adsorption inactivée). En règle générale les fréquences actives sont celles qui provoquent un effet photo-électrique interne dans le semi-conducteur.

Notons que la photo-adsorption dans certains cas n'est qu'apparente, on peut citer à ce propos la « photo-adsorption » de l'oxygène sur SiO_2 observée pour la première fois par SOLONYTZINE [5, 7]. TÉRÉNINE [5] a émis l'hypothèse que la lumière provoquait dans ce cas une rupture de la liaison Si-OH et la désorption des groupements OH qui couvrent la surface de SiO_2. Il en résulterait à la surface la formation de valences libres qui serviraient de centres d'adsorption et qui recevraient des molécules complémentaires de O_2. Il ne s'agit donc pas dans ce cas de photo-adsorption au sens propre de ce mot. Les recherches ultérieures de KISSÉLEV et KRASSILNIKOV [6] ont confirmé ce point de vue.

Dans certains cas la photo-désorption, elle aussi, n'est qu'apparente et a une origine qui présente peu d'intérêt. Elle peut résulter de l'échauffement de l'adsorbant dû à l'absorption de la lumière.

La photo-adsorption et la photo-désorption peuvent encore être des phénomènes apparents lorsque la lumière provoque une réaction photochimique dans les molécules adsorbées elles-mêmes. Dans ce cas la capacité d'adsorption de surface pourrait être modifiée non point par l'action directe de la lumière sur l'adsorbant, mais par suite de la modification de la composition chimique du corps adsorbé.

Cependant, même si l'on tient de compte de tous ces effets masqués, la modification de la capacité d'adsorption de surface sous l'effet de la lumière, peut être considérée à présent comme un fait expérimentalement établi. Son mécanisme reste toutefois obscur. L'un des auteurs a fait récemment [8] une tentative pour l'analyser. Il a considéré le cas particulier où l'absorption de lumière transfère un électron de la bande superficielle de valence dans la bande superficielle de conductibilité entraînant l'enrichissement de la surface en électrons et en trous libres (qui jouent le rôle de centres d'adsorption) et suscitant

par là même une augmentation de sa capacité d'adsorption (photo-adsorption). On a négligé cependant dans ce travail l'existence d'une liaison de chimisorption dite « faible » et la théorie ne considérait pas le phénomène de la photo-désorption.

Le présent travail se propose d'étudier le mécanisme de la photo-adsorption et de la photo-désorption considérées au point de vue général de la théorie électronique de chimisorption.

2. — Capacité d'adsorption de surface.

La théorie électronique de chimisorption montre que pour les molécules d'un type déterminé sur un adsorbant donné des formes différentes de chimisorption sont possibles et que ces formes diffèrent par le caractère de la liaison entre les particules adsorbées et le réseau de l'adsorbant ([9, 10, 11]). Considérons, pour fixer les idées, les molécules qui à l'état de chimisorption, sont des accepteurs des électrons libres du réseau. (Tout ce qui suivra s'appliquera entièrement au cas de molécules-donneurs. Le cas où la molécule chimisorbée joue le rôle d'un donneur et accepteur en même temps ([11]) demande à être étudié à part). Dans le cas de telles molécules, il y a lieu de distinguer deux formes de chimisorption :

1° La chimisorption « faible », lorsque les particules chimisorbées restent neutres au point de vue électrique, et la liaison entre ces particules et l'adsorbant est réalisée sans participation d'un électron libre du réseau cristallin ;

2° La chimisorption « forte », lorsque les particules chimisorbées retiennent dans leur voisinage un électron libre du réseau (constituant ainsi une formation électriquement chargée), cet électron libre participant directement à la liaison chimique.

Soit N le nombre total des molécules d'un type déterminé adsorbées par unité de surface. Lorsque l'adsorption parvient à l'équilibre, $N^- = \eta N$ molécules seront en état le liaison « forte » avec le réseau, tandis qu'évidemment $N^\circ = (1 - \eta)N$ molécules seront attachées au réseau par des liaisons " faibles " ; η caractérise donc la valeur relative de la surface en molécules chimisorbées à liaison « forte ». En d'autres termes, la teneur de η indique la probabilité pour qu'une particule adsorbée déterminée se trouve dans un état de liaison « forte » avec la surface. Le facteur η caractérise d'autre part la vie moyenne relative d'une particule adsorbée en état de liaison " forte " ([9]).

La condition d'existence de l'équilibre d'adsorption se présente sous la forme suivante (nous nous bornerons, pour simplifier les idées, au cas de remplissages faibles) :

$$N^0 e^{-\frac{q}{kT}} + N^- e^{-\frac{q+v}{kT}} = aP,$$

ou

$$(1-\eta)\left(1 + \frac{\eta}{1-\eta} e^{-\frac{v}{kT}}\right) = a e^{\frac{q}{kT}} P \tag{1}$$

Dans cette formule P désigne la pression et

$$a = \frac{a_0}{\sqrt{MkT}}.$$

M la masse de la particule adsorbée, tandis que q et $q + v$ sont les énergies de liaison dans les cas respectifs de chimisorption « faible » et « forte ».

Nous admettrons dans (1) que :

$$\frac{\eta}{1-\eta} e^{-\frac{v}{kT}} \ll 1. \tag{2}$$

La condition (2) signifie que seules sont sujettes à la désorption les particules liées de façon « faible », alors que les particules « fortement » fixées sur la surface ne participent pratiquement pas à la désorption. Dans le cas de l'équilibre thermique (c'est-à-dire en absence de lumière), la condition (2) est remplie, à fortiori, si le gaz électronique à la surface du cristal n'est pas dégénéré. En effet, dans le cas de l'équilibre thermique nous avons ([9]) :

$$\eta = \eta_0 = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - v}{kT}}}. \tag{3}$$

Dans cette expression v désigne la position, au-dessous de la bande de conduction, des niveaux accepteurs A correspondants aux particules adsor-

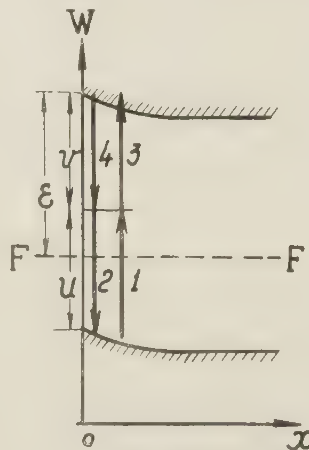


Fig. 1.

bées, tandis que ε est le niveau de Fermi à la surface du cristal, compté à partir du fond de la bande de conduction (voir figure 1). Il s'ensuit donc :

$$\frac{\eta}{1-\eta} e^{-\frac{v}{kT}} = e^{[illegible]} \ll 1.$$

La condition

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \ll 1$$

exprime, comme on le sait, la non-dégénérescence du gaz électronique.

De (2) et (1) nous tirons :

$$N^0 = ae^{\frac{q}{kT}} P \tag{4}$$

soit

$$N = \frac{ae^{q/kT}P}{1 - \eta} \tag{5}$$

On voit que η caractérise la capacité d'adsorption de surface. Nous montrerons dans la suite que la lumière modifie la valeur de η c'est-à-dire que son influence change (augmente ou diminue) la probabilité d'existence de la particule adsorbée en état de liaison « forte » avec la surface. Si η augmente, c'est la photoadsorpion qui a lieu, si η diminue on a affaire à la photo-désorption, comme le montre la figure 2 ou $\eta = \eta_0$ et $N = N_0$ correspondent à l'absence de lumière.

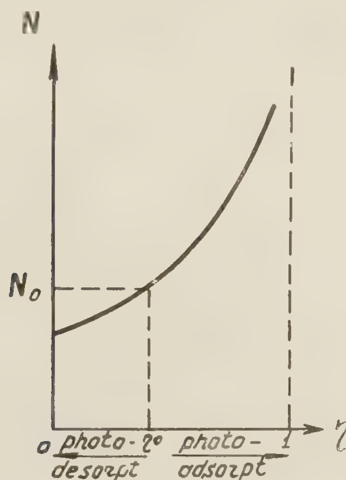


Fig. 2.

Adoptons la notation suivante :

$$\gamma = \frac{1 - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{\eta}{1 - \eta} = \frac{N_0^0}{N_0^-} \cdot \frac{N^-}{N^0} \tag{6}$$

(l'indice inférieur « o » désigne l'absence de lumière). On déduit facilement de (4) qu'à $P = \text{const}$ on a $N^0 = N_0^0$, c'est-à-dire que la concentration superficielle des particules « faiblement » liées ne varie pas sous l'influence de l'illumination. Il s'ensuit que

$$\gamma = \frac{N^-}{N_0^-} \tag{7}$$

La valeur de γ indique donc dans quelle mesure la concentration des particules « fortement » liées s'accroît sous l'influence de l'illumination à une pression constante donnée.

Lorsque $P = \text{const}$, nous avons

$$\Delta N = N - N_0 = N^- - N_0^- = N_0^- (\gamma - 1).$$

On en tire

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \eta(\gamma - 1) \tag{8}$$

La formule (8) permet d'apprécier la variation relative du remplissage de la surface sous l'influence de la lumière (autrement dit, la variation relative de la capacité d'adsorption). Le facteur γ est fonction de l'intensité et de la fréquence de la lumière adsorbée, ainsi que de la nature de l'adsorbant. Nous aurons :

$$\left.\begin{array}{lll} \text{photo-adsorption} \ldots\ldots\ldots & \text{si} & \gamma < 1 \\ \text{photo-désorption} \ldots\ldots\ldots & \text{si} & \gamma > 1 \\ \text{adsorption inactivée} \ldots\ldots & \text{si} & \gamma = 1 \end{array}\right\} \tag{9}$$

Le problème se ramène au calcul de γ. Comme on se rend compte facilement en considérant les relations (6) et (3), la condition (2) se réduit à :

$$\gamma \ll e^{\frac{\varepsilon}{RT}} \quad \text{où} \quad e^{\frac{\varepsilon}{RT}} \gg 1. \tag{10}$$

(on suppose que le gaz électronique dans le cristal est non-dégénéré en absence de lumière). Nous voyons que dans le cas de la photo-désorption et de l'absorption inactive, la condition (10) sera toujours vérifiée.

3. — Modification de la capacité d'adsorption sous l'influence de la lumière.

Désignons respectivement par η et η_0 la concentration en électrons libres de la surface adsorbante en présence et en absence de lumière (dans le plan $x = 0$, voir figure 1), par ρ et ρ_0 les mêmes grandeurs relatives aux trous.

Déterminons la forme de la fonction

$$\gamma = \gamma\left(\frac{\Delta n}{n_0}, \frac{\Delta p}{p_0}\right),$$

où $\frac{\Delta n}{n_0}$ et $\frac{\Delta p}{p_0}$ sont les variations relatives des concentrations respectivement des électrons et des trous libres dues à la lumière ; Δn et Δp sont les changements des concentrations provoqués par la lumière :

$$\left.\begin{array}{l} \Delta n = n - n_0 \\ \Delta p = p - p_0 \end{array}\right\}$$

La condition de l'équilibre électronique à la surface, en présence de la lumière, s'exprime par la

relation :

$$\alpha_1(1-\eta)N - \alpha_2 p\eta N = \alpha_3\eta N - \alpha_4 n(1-\eta)N. \tag{11}$$

Le premier et le deuxième termes dans le premier membre de cette équation correspondent aux transitions électroniques représentées respectivement par les flèches verticales nº 1 et 2 en traits gras sur la figure 1; les termes du second membre de l'équation correspondent aux transitions nº 3 et 4.

Notons que

$$\left.\begin{array}{l}\alpha_1 \sim e^{-\frac{v}{kT}} \\ \alpha_2 \sim e^{-\frac{v}{kT}}\end{array}\right\} \tag{12}$$

De l'équation (11) nous tirons :

$$\frac{\eta}{1-\eta} = \frac{\alpha_1 + \alpha_4 n}{\alpha_2 + \alpha_2 p} \tag{13}$$

En absence de lumière les conditions de l'équilibre électronique prennent la forme

$$\left.\begin{array}{l}\alpha_1(1-\eta_0)N_0 - \alpha_2 p_0\eta_0 N_0 = 0 \\ \alpha_3\eta_0 N_0 - \alpha_4 n_0(1-\eta_0)N_0 = 0\end{array}\right\} \tag{14}$$

Nous en tirons :

$$\left.\begin{array}{l}\alpha_2 = \dfrac{1-\eta_0}{\eta_0}\cdot\dfrac{1}{p_0}\alpha_1 \\ \alpha_4 = \dfrac{\eta_0}{1-\eta_0}\cdot\dfrac{1}{n_0}\alpha_3\end{array}\right\} \tag{15}$$

En portant (15) dans l'équation (13) et en adoptant la notation suivante, [voir (15) et (12)] :

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{\alpha_3}\cdot\frac{1-\eta_0}{\eta_0} \sim e^{-\frac{u-v}{kT}}\cdot e^{\frac{\varepsilon-v}{kT}} = e^{\frac{\varepsilon-u}{kT}}. \tag{16}$$

On aura :

$$\frac{1-\eta}{\eta} = \frac{1-\eta_0}{\eta_0}\cdot\frac{1+\alpha\dfrac{p_0}{p}}{\alpha+\dfrac{n_0}{n}}.$$

On en tire, d'après (6) :

$$\gamma = \frac{\alpha + \dfrac{n}{n_0}}{1+\alpha\dfrac{p}{p_0}} = \frac{1+\alpha+\dfrac{\Delta n}{n_0}}{1+\alpha+\alpha\dfrac{\Delta p}{p_0}}. \tag{17}$$

En nous reportant à (9) nous aurons :

$$\left.\begin{array}{lll}\text{photo-adsorption} \ldots\ldots\ldots & \text{si} & \dfrac{\Delta n}{n_0} > \alpha\dfrac{\Delta p}{p_0} \\ \text{photo-désorption} \ldots\ldots\ldots & \text{si} & \dfrac{\Delta n}{n_0} < \alpha\dfrac{\Delta p}{p_0} \\ \text{adsorption inactive} \ldots\ldots & \text{si} & \dfrac{\Delta n}{n_0} = \alpha\dfrac{\Delta p}{p_0}\end{array}\right\} \tag{18}$$

Notons que si les particules adsorbées ne sont pas des accepteurs, mais des donneurs, il faudra, comme il est facile de le montrer, intervertir le numérateur et le dénominateur dans l'expression (17) de γ. Dans l'équation (18) on intervertira en même temps les conditions de la photo-adsorption et de la photo-désorption.

Nous voyons ainsi que pour déterminer le caractère et l'intensité de l'effet, il faut connaître la variation relative des concentrations des électrons et des trous libres à la surface du cristal provoquée par la lumière. Le problème se ramène aux calculs de $\frac{\Delta n}{n_0}$ et de $\frac{\Delta p}{p_0}$ en fonction de ν et de $\mathfrak{J}$ (ν étant la fréquence et $\mathfrak{J}$ l'intensité de la lumière incidente). La solution de ce problème dépend essentiellement du mécanisme de l'absorption de la lumière par le cristal.

4. — Mécanisme de l'absorption de la lumiére par le cristal.

Plusieurs mécanismes sont possibles; ils conduisent à des expressions différentes des valeurs de $\frac{\Delta n}{n_0}$ et $\frac{\Delta p}{p_0}$ qui nous intéressent.

On distinguera le mécanisme électronique et le mécanisme excitonique. Il faudra aussi distinguer, d'autre part, l'absorption interne (lorsque les centres d'absorption sont logés à l'intérieur du cristal) de l'absorption superficielle (lorsque les centres d'absorption sont disposés à la surface).

Lorsque l'absorption se déroule suivant un mécanisme électronique, un acte d'absorption s'accompagne du transfert d'un électron depuis un niveau énergétique inférieur à un niveau supérieur sur le schéma des bandes. Dans ce cas il y a lieu de distinguer l'absorption par le réseau lui-même de l'absorption par les impuretés. Dans le premier cas les centres d'absorption sont les atomes (ou les ions) réguliers du réseau cristallin. Sur le schéma des bandes l'absorption réticulaire correspond au transfert de l'électron de la bande de valence à celle de conduction. Dans le deuxième cas, les centres d'absorption sont des atomes des impuretés ou des défauts structuraux du réseau. Sur le schéma des bandes l'absorption par les impuretés se présente comme le passage d'un électron depuis la bande de valence au niveau local (accepteur) ou bien comme le passage du niveau local (donneur) dans la bande de la conductibilité. L'absorption réticulaire est suffisamment intense et stable. L'absorption par les impuretés est au contraire faible et sensible à la structure du cristal. Le mécanisme électronique d'absorption de la lumière par un cristal est un mécanisme actif au point de vue photo-électrique. L'un des auteurs a calculé les valeurs de $\frac{\Delta n}{n_0}$ et $\frac{\Delta p}{p_0}$ dans le cas du mécanisme électronique de

l'absorption interne (aussi bien dans le cas de l'absorption réticulaire que dans celui de l'absorption par les impuretés) et les résultats en seront communiqués ultérieurement.

Dans le cas du mécanisme électronique de l'absorption superficielle on distinguera de même l'absorption par le réseau et celle par les impuretés. Dans le premier cas les centres d'absorption sont les atomes ou les ions propres de la surface du cristal. Ceci correspond sur le schéma des bandes aux transferts des électrons de la bande superficielle de valence dans la bande superficielle de conduction (ces bandes superficielles ne sont pas représentées sur la figure 1). Ce cas a déjà été considéré par l'un des auteurs ([8]) : on y a négligé cependant la possibilité de liaison « faible » de chimisorption. Dans le cas de l'absorption par les impuretés, les centres d'absorption sont constitués par des défauts structuraux de surface ou par des atomes des impuretés (chimiquement différent) et localisés à la surface du cristal. Les centres peuvent être constitués notamment par des particules adsorbées à la surface, elles-mêmes. L'absorption par les impuretés est représentée par la transition d'un électron de la bande superficielle de valence au niveau superficiel local ou bien depuis ce niveau à la bande superficielle de conductibilité. L'absorption superficielle peut être séparée de l'absorption totale et peut en principe s'observer, si on considère des systèmes à surface fortement développée, c'est-à-dire des systèmes finement dispersés ou stratifiés.

L'absorption excitonique de même que l'absorption électronique, peut être interne ou superficielle. Un exciton superficiel dans un cristal ionique diffère de l'exciton interne par son énergie d'excitation qui est plus faible. Cela découle en définitive du fait que le coefficient de MADELUNG possède toujours une valeur inférieure pour la surface du cristal relativement à celui qui se rapporte à l'intérieur. Un exciton superficiel peut migrer sur la surface du cristal sans pénétrer à l'intérieur. L'absorption excitonique est inactive au point de vue photo-électrique : l'acte primaire d'absorption de la lumière ne s'accompagne pas dans ce cas de l'apparition d'un courant photo-électrique. Celui-ci peut cependant apparaître dans un cristal comme un effet secondaire. Les excitons peuvent s'annihiler sur les défauts structuraux du réseau, phénomène qui peut s'accompagner de l'ionisation de ces défauts et entraîner comme conséquence l'apparition d'une conductibilité photo-électrique, mécanisme de LACHKAREV-JOUZÉ-RYVKINE ([12, 13]). Notons que ces centres d'annihilation des excitons peuvent être constitués non seulement par des atomes d'impuretés ou les défauts du réseau, mais encore par des molécules étrangères adsorbées à la surface du cristal. Un exciton peut alors enlever la charge d'une molécule adsorbée, ce qui conduit à l'affaiblissement de la liaison de cette dernière avec le cristal (photo-désorption) ([11, 14, 15]). Tel est probablement le mécanisme de photodésorption de l'oxygène sur l'oxyde de zinc d'après les expériences de MIASNIKOV ([16, 17]) et de SOLONYTZINE ([7]). L'étude de l'influence de la lumière sur la capacité d'adsorption de surface dans le cas du mécanisme excitonique de l'absorption exige des recherches théoriques spéciales. Ces recherches ont été effectuées par l'un des auteurs et leurs résultats seront publiés ailleurs.

5. — Influence de la lumière sur l'activite catalytique.

Considérons maintenant l'influence de la lumière sur la réactivité des particules adsorbées.

Une particule adsorbée possède une réactivité qui diffère suivant le caractère de sa liaison avec la surface. On a montré ([14, 15]) que la liaison « faible » et la liaison « forte » différent en ce que dans l'un de ces cas la particule est fixée à la surface comme une formation saturée au point de vue valence, tandis que dans l'autre cas elle possède une valence libre (formation non saturée) constituant ainsi un radical libre superficiel. Il est naturel que les particules qui se trouvent dans cet état présentent une réactivité accrue.

Ainsi le facteur η peut être considéré en même temps comme la caractéristique de la réactivité d'une particule adsorbée. Si l'on modifie par l'action de la lumière la valeur de η pour des particules d'un type donné, on modifie par là même (on augmente ou on diminue) la réactivité de ces particules. Ce fait peut influer sur la vitesse de la réaction hétérogène à laquelle participent ces particules. Ainsi l'illumination du catalyseur peut modifier (c'est-à-dire accélérer ou inhiber) la vitesse d'une réaction catalytique hétérogène.

Considérons, à titre d'exemple, le cas où, sur un nombre total N de particules d'un type déterminé, adsorbées par unité de surface, seules entrent en réaction les particules qui sont en état de liaison « forte » avec la surface, à savoir $N^* = \eta N$ particules. On peut prendre à ce point de vue comme exemple la molécule de O_2 qui en état de liaison « faible » peut être considérée (en première approximation) comme saturée et qui, à l'état de liaison « forte », doit être un radical-ion superficiel ([15]). La figure 3*a* représente une molécule de O_2 qui s'approche d'un cristal de ZnO. La figure 3*b* correspond à une molécule chimisorbée, à liaison « faible », dans laquelle toutes les liaisons de valence sont saturées. La figure 3*c* (ou la figure équivalente 3*c′* correspond à une chimisorption « forte » qui se réalise avec la partici-

pation d'un électron libre de réseau, l'une des liaisons de valence restant libre (non saturée).

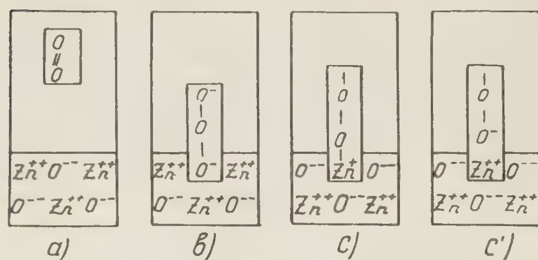


Fig. 3.

Si en l'absence ou en la présence de lumière on maintient la pression partielle P à une valeur constante, on aura d'après (5) et (6) :

$$N^* = \frac{\eta}{1-\eta} a e^{\frac{q}{kT}} P = \gamma \frac{\eta_0}{1-\eta_0} a e^{\frac{q}{kT}} P = \gamma N_0^*.$$

Cela découle aussi directement de l'équation (7). Le facteur γ montre dans le cas considéré comment le nombre de molécules adsorbées par unité de surface et capables d'entrer en réaction augmente sous l'influence de la lumière, toutes choses égales par ailleurs (à $P = \text{const}$ et $T = \text{const}$). Il est évident que la vitesse de la réaction hétérogène à laquelle participent les molécules considérées se trouve être de ce fait une fonction de γ. En effet, l'illumination modifie non seulement la capacité d'adsorption du catalyseur (c'est-à-dire le remplissage de la surface pour une pression partielle donnée), mais encore l'activité du catalyseur, c'est-à-dire la vitesse de réaction correspondant à un remplissage donné. Si $\Delta n = \Delta p = 0$ (absorption de lumière inactive au point de vue photoélectrique), nous aurons conformément à la relation (17) $\gamma = 1$ et l'illumination n'influera aucunement sur la vitesse de la réaction.

Nous appellerons « photocatalytiques » les réactions catalytiques hétérogènes accélérées ou inhibées par la lumière. Notons que dans les études expérimentales sur l'influence exercée par la lumière sur la vitesse d'une réaction hétérogène, et dans l'interprétation des résultats obtenus, il y a lieu de distinguer entre les réactions photo-catalytiques et les réactions photochimiques ordinaires qui se déroulent en surface. Dans ce dernier cas, bien ordinaire, la lumière est absorbée par les particules adsorbées (tout comme dans les réactions photochimiques homogènes) alors que dans le premier la lumière est absorbée par le catalyseur lui-même modifiant ainsi l'activité du catalyseur relativement à la réaction donnée.

Les résultats expérimentaux relatifs aux réactions photo-catalytiques restent jusqu'ici très peu nombreux. Notons ici la réaction photo-catalytique bien connue (18) de la décomposition et de la synthèse de l'eau oxygénée qui se déroule sur l'oxyde de zinc. Cette réaction est fortement accélérée par la lumière visible absorbée par le catalyseur et qui provoque dans l'oxyde de zinc l'effet photo-électrique interne. Récemment, l'étude de cette réaction photo-catalytique a été reprise par Schwab (19). Notons encore le récent travail de Ritchey et de Calvert (20) qui ont découvert l'action accélératrice des rayons ultraviolets sur l'oxydation de CO catalysée par la protoxyde de cuivre.

Conclusions

Nous avons examiné le mécanisme de l'influence exercée par la lumière sur la capactié d'adsorption et l'activité catalytique d'un semi-conducteur qu'on déduit directement de la théorie électronique de chimisorption et de catalyse.

La capactié d'adsorption de surface et la réactivité des particules adsorbées dépendent, comme nous l'avons montré, de la teneur relative de la surface en formations « forte » et « faible » de chimisorption ce qui est conditionné à son tour (toutes choses égales par ailleurs) par la concentration des électrons et des trous libres à la surface du cristal. Les variations de cette concentration dues à l'action de la lumière, modifient la teneur relative des formes de chimisorption « forte » et changent par là même la capactié d'absorption ainsi que l'activité catalytique du semi-conducteur. En d'autres termes, l'action de la lumière se réduit en définitive à une variation de la concentration des valences libres de surface qui conditionnent la chimisorption et orientent les phénomènes catalytiques.

Nous avons exprimé la variation relative de la capacité d'adsorption par les variations relatives des concentrations des électrons et des trous libres à la surface du cristal. Nous avons défini les critères de la photo-adsorption et de la photo-désorption et considéré l'influence de la lumière sur la réactivité des particules adsorbées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. A. Hedvall. — *Z. f. phys. Chemie* B., 1936, 32, 388.
(2) A. N. Terenine, *Recueil* « Problèmes de cinétique et de catalyse » 1955, 8, 17 (en russe).
(3) A. Kobayaschi et S. Kawaji, *J. Phys. Soc. Jap.*, 1955, 10, 270, 1956 11, 369.
(4) I. A. Miasnikov et S. I. Pchejetski. — *Recueil* « Problèmes de cinétique et de catalyse », 1955, 8, 34, (en russe).
(5) A. N. Terenine. — *Ibid.*, 1955, 8, 17.
(6) V. F. Kisselev et K. G. Krassilnikov. — *C. R. Acad. Sci. U.R.S.S.* (sous presse).

(7) I. P. SOLONYTZINE. — *J. Chim. Phys. U.R.S.S.* (sous presse).
(8) Th. WOLKENSTEIN. — *J. Chim. phys. U.R.S.S.*, 1953, **27**, 159, 167.
(9) Th. WOLKENSTEIN. — *J. Chim. phys. U.R.S.S.*, 1954, **28**, 422.
(10) Th. WOLKENSTEIN et S. Z. ROGINSKY. — *J. Chim. phys., U.R.S.S.*, 1955, **29**, 485.
(11) Th. WOLKENSTEIN. — *Annales de l'Université de Moscou*, 1957, **4**, 79.
(12) V. E. LACHKAREV. — *Recueil à la mémoire de S. I. Vavilov*, p. 324, Editions, Acad. Sci. U.R.S.S., 1952 (en russe).
(13) V. P. JOUZE et S. M. RYVKINE. — *C. R. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1951, **77**, 241.
(14) Th. WOLKENSTEIN. — *Recueil* « Problèmes de cinétique et de catalyse », 1955, **8**, 79 (en russe).
(15) Th. WOLKENSTEIN. — *Progrès des sciences physiques*, 1956, **60**, 249, (en russe).
(16) Th. WOLKENSTEIN. — *Recueil* « Problèmes de cinétique et de catalyse », 1955, **8**, 268, (en russe).
(17) I. A. MIASNIKOV. — *Bulletin Acad. Sci. U.R.S.S., série physique*, 1957, **21**, 192.
(18) E. BAUR et C. NEUWEILER. — *Helv. Chim. Acta*, 1957, **10**, 901.
(19) G. M. SCHWAB. — *Advances in Catalysis*, 1957, **9**.
(20) W. W. RITCHEY et J. G. CALVERT. — *J. phys. Chem.* 1957, **60**, 1465.
(21) D. A. MELNICK. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1136.

ANALYSES DES LIVRES REÇUS

Kurzes Lehrbuch der physikalisches Chemie, par H. Ulich et W. Jost. 10e et 11e éditions, 113 gravures, 63 tableaux, 392 pages. Darmstadt. Dr Dietrich Steinkopff (1957).

Une nouvelle fois le Pr Wilhelm Jost, Directeur de l'Institut de Chimie Physique de Göttingen nous offre une édition sensiblement remaniée du « petit traité de chimie physique » de Hermann Ulich paru en 1938.

L'ouvrage, avec maintenant 6 chapitres se trouve ainsi schématisé :

Chapitre I : *Étude de l'état des corps et exposé des trois principes.*

Chapitre II : *Thermodynamique appliquée à la chimie et équilibre.*

Chapitre III : *Électrochimie.*

Chapitre IV : *Cinétique chimique.*

Chapitre V : *Liaisons chimiques et constitution de* la *matière.*

Chapitre VI : *Aperçu sur la théorie quantique et ses développements vers la mécanique quantique et ses développements vers la mécanique quantique et l'interprétation de la liaison moléculaire.*

Nous rencontrons à la suite une série d'appendices concernant l'usage de logarithmes dans les formules de physique, des tables de constantes, des notices biographiques des auteurs cités et enfin un lexique avec traduction en anglais et en français des expressions techniques.

Tout au long de l'ouvrage les schémas, les exemples chiffrés accompagnés de graphiques sont abondants; chaque paragraphe se termine régulièrement par quelques exercices proposés sans solution, parfois une étude bibliographique et toujours une série de références.

Les développements mathématiques sont toujours discrets et automatiquement reportés en notes lorsqu'ils risquent d'alourdir l'exposé.

Tel qu'il a été conçu ce « petit traité » est destiné à l'initiation du jeune étudiant, futur biologiste aussi bien que futur ingénieur qui aborde l'étude de la chimie physique en tant que science secondaire; ceci explique le double souci des auteurs d'être clairs et complets. En fait cette préoccupation de ne laisser échapper aucun aspect important de cette science, en elle-même si touffue, n'a pas permis, en dépit des efforts manifestés d'atteindre à la clarté attendue d'un ouvrage d'initiation; chaque exposé d'une notion nouvellement introduite chaque démonstration sont réduits au plus strict minimum et donc difficilement assimilables par un néophyte. Par ailleurs l'ampleur de la matière permet difficilement d'imaginer un plan d'ensemble raisonné et l'on reste, après la lecture de chaque chapitre sur l'impression de paragraphes arbitrairement juxtaposés les uns aux autres.

Robert Paris.

Uber den aufbau der zinksulfidluminophore, par Nikolaus Riehl et Henry Ortmann, 58 pages, 10 figures. Monographien zu « Angewandte Chemie » und « Chemie-Ingenieur-Technik » n° 72. Verlag Chemie 1957.

Les substances luminescentes qui, depuis longtemps, ont fait l'objet du plus grand nombre d'études sont celles à base de sulfure de zinc. Elles sont en effet chimiquement et cristallographiquement bien mieux définies que la plupart des autres luminophores. La nature et la constitution de leurs différents centres luminogènes restent cependant très discutées.

Les auteurs, qui ont grande compétence dans cette matière, ont rassemblé dans cette monographie les résultats de leurs travaux de plus de dix années. Le grand intérêt de leur ouvrage est qu'ils se placent à la fois du point de vue du physicien et de celui du cristallochimiste. Certains détails de préparation de ces substances, certaines réactions chimiques ou encore la diffusion de certaines traces d'impuretés pouvant avoir lieu au sein du réseau cristallin présentent en effet une importance considérable. En accord avec les chercheurs français, les auteurs insistent beaucoup sur la grande influence de traces d'oxygène dans la formation des centres luminogènes, particulièrement en ce qui concerne l'activateur cuivre. Ils en déduisent l'hypothèse que, dans le réseau du sulfure de zinc, des centres « accepteurs »,

constitués par des lacunes soufre, joueraient un grand rôle dans la constitution des centres luminogènes.

Cette monographie mérite donc d'être étudiée avec le plus grand soin par tous les spécialistes de la Chimie, Physique de l'état cristallin.

Ed. GRILLOT.

Radiocristallographie : *Tables et abaques*, par A. J. ROSE, 1 vol., 238 pages, 5 figures, 210 × 270. C.N.R.S., Éditeur, Paris, 1957.

Dans ce manuel, l'auteur a groupé, sous forme de tables et d'abaques, quelques données dont le technicien a fréquemment besoin en radiocristallographie.

La principale table permet le dépouillement rapide des *diagrammes de poudre* et de *cristal tournant*. Elle donne directement en unités Angströms pour des chambres de 180, 240, 360, 480 de circonférence et pour six longueurs d'onde (Mo, Cu, Co, Ni, Fe, Cr) :

a) La valeur de l'intervalle réticulaire d_{hkl} à partir de la distance entre deux raies (méthodes DEBYE et SCHERRER et Seeman BOHLIN, par transmission et réflexion).

b) La valeur de la période de la rangée cristalline a_{uvw} à partir de la distance entre deux strates symétriques (méthode du cristal tournant) ou de l'ouverture des cônes de diffraction (méthode de MAUGUIN : film plan perpendiculaire à l'axe de rotation).

Ces données ont pu être groupées grâce à l'analogie entre les 2 relations :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \qquad \frac{2}{a_{uvw}} = \frac{\lambda}{2 \sin\varphi}$$

Les calculs ont été effectués pour toutes les valeurs de θ et φ en centièmes de degrés de 0 à 89°99.

La table II donne, d'une part, les coefficients massiques d'absorption η/ρ des éléments en fonction des principales longueurs d'onde, d'autre part les valeurs de e^{-x}. Elles permettent le calcul de l'absorption d'un faisceau de rayons X par une substance et, en particulier, le calcul de l'épaisseur optimum des plaquettes de poudre utilisées dans la méthode de GUINIER (SEEMAN-BOHLIN par transmission).

Les Abaques donnent directement pour différentes longueurs d'onde, la valeur des distances focales des monochromateurs à lame de quartz courbée (JOHANN et JOHANNSON) en fonction :

du rayon de courbure des plans réticulaires et de l'angle de taille de la lame.

Ils permettent de trouver rapidement les caractéristiques d'un monochromateur dont on a besoin.

Cet ouvrage est publié avec le concours du C.N.R.S. et de la Cie Électro-Comptable I.B.M. France. Les feuilles de calculs sortant des machines ont été habillées et reproduites photographiquement dans le rapport 2/1.

L'utilisation de chacune des tables et des abaques est expliquée clairement avec des exemples, en quelques pages, au début du volume. Ce manuel, dont la présentation est soignée, rendra service à tous ceux qui ont à dépouiller les diagrammes des méthodes classiques en radiocristallographie.

C. KURYLENKO.

Nuclear Engineering Monographs. 1) Elementary Nuclear Physics, par W. K. MANSFIELD, 60 pages, 10 sh 6 p; 11) Nuclear Reactor Theory, par J. J. SYRETT, 80 pages, 12 sh 6 p; III). Reactor Heat Transfer, par W. B. HALL, 68 pages, 10 sh 6 p. Éditeur général, W. K. MANSFIELD, Temple Press, Londres 1958.

Ces trois petites monographies sont les premières d'une série destinée aux étudiants, ingénieurs et techniciens avancés qui désirent se familiariser avec les bases élémentaires du fonctionnement des réacteurs nucléaires.

Dans le premier fascicule sont exposées les notions fondamentales sur la structure atomique et nucléaire, les réactions nucléaires, plus particulièrement celles qui sont produites par neutrons, la fission et les principes de mesure des radiations.

Dans la deuxième monographie on décrit avec plus de détail la réaction en chaîne de la fission, le comportement des neutrons, leur diffusion et ralentissement dans les piles, le fonctionnement des réacteurs thermiques à uranium naturel-graphite et d'autres types de réacteurs.

Enfin, dans le fascicule III HALL traite de la question si importante pour les réacteurs, celle du transfert de chaleur entre le combustible nucléaire et le système de refroidissement, en rappelant d'abord la théorie des échanges thermiques par convection. De nombreux calculs et des applications numériques accompagnent le texte.

Les exposés, bien qu'ils soient concis et rigoureux, sont clairs et facilement accessibles. De nombreux schémas et figures en facilitent la lecture. C'est une collection bien utile qui aura du succès.

M. H.

Proceedings œ the International Symposium on Isotope séparation, publié par KISTEMAKER BIGELEISEN (J.) et NIER (A.O.C.); 1 volume relié, 704 p., éditeur North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1958. Prix 55 florins.

Cet ouvrage reproduit les 63 mémoires qui ont été présentés à la Conférence Internationale sur les

séparations isotopiques, tenue à Amsterdam du 23 au 27 avril 1957, et les brèves discussions qui les ont suivi. Les techniques qu'on utilise actuellement pour ces séparations, souvent à l'échelle semi-industrielle ou industrielle, sont de nature très variée et le choix de l'une ou de l'autre dépend de nombreux facteurs. Il a été ainsi intéressant et utile de comparer leurs principes et réalisations par des spécialistes qualifiés.

Les mémoires sont divisés en neuf parties dont les deux premières présentent un intérêt général pour les divers procédés utilisés.

I. Génie chimique, 4 mémoires.
II. Interactions moléculaires, 4 mémoires.
III. Échanges chimiques, 10 mémoires dont plusieurs sur les méthodes chromatographiques.
IV. Électromigration, 6 mémoires.
V. Distillation, 7 mémoires.
VI. Diffusion thermique, 7 mémoires.
VII. Diffusion, 10 mémoires.
VIII. Séparation électromagnétique, 13 mémoires.
IX. Ultracentrifugation, 2 mémoires.

Les mémoires s'adressent généralement aux spécialistes et ceux-ci y trouveront une documentation, riche et précise, indispensable. Un certain nombre des mises au point présentent cependant un intérêt indéniable pour tous les physico-chimistes.

Les textes, accompagnés de nombreuses figures, sont rédigés pour la plupart en anglais, quelques-uns en allemand, cinq en français. La présentation est très soignée.

M.H.

NEUVIÈME RÉUNION
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE



La Société de Chimie Physique consacrera sa 9e réunion annuelle à une discussion sur le sujet suivant :

LES RADICAUX "GELÉS"

Elle aura lieu à Paris du 26 au 29 mai 1959.

Les titres et résumés des communications présentées devront être envoyés avant le **15 décembre 1958** et les mémoires remis avant le **15 février 1959,** conformément à des instructions qui seront précisées en temps utile.



La correspondance doit être adressée au Secrétaire Général, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris V[e]

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. CHÂTELET

Printed in France.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

(10 fascicules par an)

Comité de Direction:

Edmond BAUER, Jacques DUCLAUX, Guy EMSCHWILLER, René LUCAS, René WURMSER

Rédacteur en Chef:

Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique : Jean TIMMERMANS

Secrétaire pour la Suisse : Emile-A. BRINER

PRIX DE L'ABONNEMENT 1958

(Frais d'envoi compris.)

France .... 5 000 francs
Étranger .... 6 000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France .... 4 000 francs
Étranger .... 5 000 francs

Les abonnements pris par les libraires ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 5 000 pour la France et Frs : 6 000 pour l'Étranger.

Règlements :

Tous les règlements doivent être effectués à l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e (Comptes chèques postaux, Paris, No 61-31).

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada : STECHERT-HAFNER, Inc., 31 East 10 th Street, New-York, 3. N. Y.

Agent pour l'Allemagne : VERLAG CHEMIE, Bergstrasse, Weinheim.

Rédaction : Pour l'envoi des mémoires et tout ce qui concerne la Rédaction, s'adresser au Rédacteur en Chef G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tél. GOB. 32-64.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908.)

Réunions. — Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu, en principe, les deuxième et quatrième mercredis de chaque mois pendant la durée de l'année universitaire (de novembre à fin juin), à 17 h dans l'amphithéâtre du Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, à Paris. Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des savants de province et de l'étranger.

La Société possède une section méditerranéenne qui tient séance alternativement à Marseille et à Montpellier.

Admission. — Pour être nommé membre de la Société, il faut être présenté par deux de ses membres; l'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les demandes d'adhésion et la correspondance intéressant la Société doivent être adressées au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.

Printed in France